



IEK-3 Report 2013

Langlebige elektrochemische Verfahrenstechnik

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

IEK-3 Report 2013

Langlebige Elektrochemische Verfahrenstechnik

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Druckerei Mainz GmbH, Aachen

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 172

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-868-6

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Vorwort	2
1 Beiträge für die Internationale Konferenz für Energieverfahrenstechnik (ICEPE)	5
1.1 Vorbereitung, Durchführung und Resultat der 2. ICEPE 2011	6
1.2 Wissenschaftliche Koordination der 3. ICEPE 2013.....	9
1.3 Ausblick auf die 4. ICEPE 2015.....	11
2 Aus- und Weiterbildung	13
2.1 Ausbildung an Hochschulen	14
2.2 Beiträge für die Information, Weiterbildung und Qualifizierung	18
3 Wissenschaftlich-technische Berichte	23
3.1 Festoxid-Brennstoffzellen	24
3.2 Brenngaserzeugung und Systeme	38
3.3 Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen	50
3.4 Direktmethanol-Brennstoffzellen	60
3.5 Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse	70
3.6 Verfahrens- und Systemanalyse	81
3.7 Analytik	89
3.8 Qualitätssicherung	97
4 Besondere Ergebnisse	101
4.1 Emissionsminderung durch Wasserstoff aus überschüssiger Windenergie	102
4.2 Verbesserung der Leistung und Langzeitstabilität von Direktmethanol- Brennstoffzellen der kW-Klasse	111
4.3 Untersuchung der Degradationsphänomene in SOFC-Stacks.....	119
4.4 Untersuchung von Alterungsprozeduren bei der autothermen Reformierung	129
5 Ausblick auf neue FuE-Vorhaben	137
5.1 Biokraftstoffe für den Einsatz in Brennstoffzellen	138
5.2 Entwicklungsziel großskalige PEM-Elektrolyseanlage	149
5.3 Nutzung von CO ₂ aus Rauchgasen für chemische Prozesse	156
6 Zahlen, Daten und Fakten	161
6.1 Das Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)	162
6.2 Abteilungskompetenzen im Überblick	164
6.3 Publikationen, Technologietransfer und Ressourcen	168
6.4 Gremienarbeit.....	170
6.5 Beiträge zu Messen und Ausstellungen	172
6.6 Anfahrsbeschreibung.....	174
6.7 Abkürzungsverzeichnis.....	177

Vorwort

Besonderheiten dieses Berichtszeitraums sind die erfreulicherweise erreichten guten Lebensdauern von Brennstoffzellen, verbunden mit sehr geringen Degradationsraten. Andererseits wurde im Rahmen der Energiewende auch die Elektrolyse als Element in einem Wasserstoffspeicherpfad nach mehrjähriger Pause wieder aufgenommen. Fragestellungen der polymeren Membranelektrolyse stehen hierbei experimentell im Vordergrund. In kleinerem Umfang wurde Batterieforschung zunächst systemanalytisch begonnen. Darüber hinaus wurde die Systemanalyse auf den Einsatz elektrochemischer Technik zur Kompensation der Volatilität erneuerbarer Energie refokussiert und ausgebaut. Die stärksten Veränderungen sind dem Thema CO₂-Abscheidung widerfahren, das zunächst stark im Aufwind und Ausbau war und dann in Deutschland, politisch und industrieseitig absehbar, nachhaltig so stark an Boden verloren hat, dass die Forschung zur Kraftwerksauslegung mit CO₂-Abscheidung durch Membranprozesse und Wäschen auf ein Minimum reduziert wurde. Weiterhin werden Membranprozesse zur Gastrennung und CO₂-Nutzung in der chemischen Industrie betrachtet.

In diesem Zuge wurde auch der Name des Institutes den erweiterten Inhalten angepasst. Ausgehend vom Namen „Institut für Brennstoffzellen“ heißt es nun „Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik“. Dies deckt nicht nur die aktuelle Aufgabensituation sehr gut ab, sondern es wird auch der Tradition des Institutes sehr gerecht, in dem Anfang der 1990er Jahre eine verfahrenstechnische und eine elektrochemische Arbeitsgruppe zusammengeführt wurden. Diese Struktur stellt die heutige Stärke des Institutes dar, in dem Elektrochemische Verfahren der Energietechnik von den Grundlagen bis zum Aggregat mit starken Schwerpunkten in Experiment und Modeling verfolgt werden.

In dem Bericht werden viele Ergebnisse dargestellt, die eine ausgiebigere Würdigung verdienen. Hier seien nur einige zu den Themen Langzeitbeständigkeit von Brennstoffzellen und der Systemintegration erwähnt. Bis heute erreichte ein Zellstapel der keramischen Brennstoffzelle SOFC unter realistischen Betriebsbedingungen 50.000 Stunden Betriebsdauer bei einer Degradation von etwa 1 %/1000 Stunden. Ein weiterer 4-zelliger Stapel erreichte mittlerweile 20.000 Stunden Betriebsdauer bei nur 0,1 % Alterung pro 1000 h dank einer neuen Beschichtung des metallischen Interconnectors. Dieser Alterungswert wird allgemein als Zielwert für die Kommerzialisierung angesehen. Außerdem wurde ein 20 kW System auf der Basis von vier Zellstapeln mit je 5 kW Leistung in Betrieb genommen. Ein System zum Antrieb eines elektrischen Hubwagens wurde mit einer 2 kW Direktmethanol-Brennstoffzelle mit einem im realen Betrieb ermittelten Fahrprofil dynamisch über 20.000 Stunden auf einem Teststand betrieben, bei 20.000 Stunden nominaler Lebensdauer solcher Hubwagen. Diese Leistung wurde mit dem zweiten Platz beim „F-Cell Award Innovationspreis Brennstoffzelle“ des Landes Baden-Württemberg in der Kategorie „Science“ ausgezeichnet. Die autotherme Reformierung von Kerosin wurde stabil bei 99,997 % Umsatz über 5.000 Stunden gezeigt. Ein integriertes System, bestehend aus zwei HT-PEFC Stacks und einer Brenngaserzeugungseinheit erreichte beim Test mit GTL-Kerosin eine elektrische Leistung von 5,6 kW.

Eine Tagung im Rahmen des Fachausschusses „Energieverfahrenstechnik“ von ProcessNet wurde in wesentlichen Teilen inhaltlich vom Institut getragen. Die 2nd ICEPE wurde im Juni 2011 zu „Carbon Capture in Coal Power Plants“ von der Dechema ausgerichtet. In ähnlicher Weise sind wesentliche Vorbereitungen für die 3rd ICEPE „Transition to Renewable Energy

Systems“, die im Juni 2013 stattfinden wird, vom IEK-3 in 2012 mitgetragen worden. In diesem Rahmen ist jeweils ein Buch zu dem Thema herausgegeben worden.

Den Kollegen im IEK-3 möchte ich für Ihre engagierte Arbeit, die vielen guten Ideen und den kooperativen Arbeitsansatz besonders danken, sei es im wissenschaftlichen, im technischen oder Verwaltungsbereich. Dem BMBF danke ich für unsere stabile Grundfinanzierung und den vielen Drittmittelgebern für das Vertrauen, das sie in unser Institut gesetzt haben.



Jülich, im Juni 2013

A handwritten signature in blue ink, which appears to read "Detlef Kollmann". The signature is fluid and cursive.





1

ICEPE

Beiträge für die Internationale Konferenz für Energieverfahrenstechnik (ICEPE)

- Vorbereitung, Durchführung und Resultat der 2. ICEPE 2011
- Wissenschaftliche Koordination der 3. ICEPE 2013
- Ausblick auf die 4. ICEPE 2015

1.1 Vorbereitung, Durchführung und Resultat der 2. ICEPE 2011

Unter dem Dach von ProcessNet – eine Initiative von DECHEMA e.V. und VDI-GVC – werden Aufträge der Fachgremien auf den Gebieten der Verfahrenstechnik, des Chemieingenieurwesens und der Technischen Chemie verwirklicht. Dazu zählt auch die Ausrichtung von Veranstaltungsreihen zu aktuellen Themen der drei Fachgebiete. Für die zweite Internationale Konferenz für Energieverfahrenstechnik 2011 wurde durch den von Professor Stolten geleiteten Fachausschuß Energieverfahrenstechnik der Veranstaltungsschwerpunkt auf die Effiziente Kohlendioxidabtrennung für Kohlekraftwerke gelegt. Die an Wissenschaftler sowie Interessenten aus dem privaten und politischen Sektor gerichtete internationale Konferenz zielte auf die detaillierte Darstellung des Standes von Wissenschaft und Technik bei der großtechnischen CO₂-Abtrennung. Unter der organisatorischen Leitung von Professor Detlef Stolten – Vorsitzender – und Professor Viktor Scherer – Stellvertretender Vorsitzender – wurde die 2nd ICEPE 2011 in der Zeit vom 20. bis 22. Juni 2011 in Frankfurt am Main mit etwa 240 Teilnehmern aus 14 Ländern durchgeführt.

1.1.1 Wissenschaftliche Koordination

Zur Einführung in das Thema der Konferenz wurde das Plenum am ersten Tag mit sechs Beiträgen über Potenziale, industrielle Perspektiven und technologische Optionen der effizienten CO₂-Abtrennung für Kohlekraftwerke informiert. Der zweite Tag begann mit einem Plenarbeitrag über die Physik der Abtrennung mittels Membranen. Zum Abschluß der Konferenz widmeten sich zwei Plenarbeiträge nachgeschalteten Prozessen der Gasabtrennung. Dabei wurde über die Verdichtung und den Pipelinetransport von Kohlendioxid berichtet. Kernstück der Konferenz waren die insgesamt 72 wissenschaftlich-technischen Beiträge zu den Schwerpunktthemen Materialien, Prozesse, Anlagen und Rahmenbedingungen. Jedes Schwerpunktthema bestand aus bis zu acht Detailthemen, in die von Experten mit insgesamt 16 Übersichtsbeiträgen einer jeweiligen Dauer von 25 bis 30 Minuten eingeführt wurde. Eine Übersicht der Detailthemen gibt Tab. 1.

Schwerpunkt	Session-Thema	Kürzel	Session-Leitung
Materialien	Materialien zur chemischen Absorption	M1	K. Thomsen, Dänemark
	Materialien zur physikalischen Absorption	M2	M. Grünewald, Deutschland
	Anorganische Membranen	M3	W.A. Meulenber, Deutschland
	Polymermembranen	M4	V. Abetz, Deutschland
	Materialien für chemische Prozesskreisläufe	M5	A. Lyngfelt, Schweden
Prozesse	Sauerstoffverbrennung mit tiefkalter Luftzerlegung	P1	A. Kather, Deutschland
	Abtrennung durch chemische Absorption nach der Verbrennung	P2	H. Fahlenkamp, Deutschland
	Abtrennung durch physikalische Absorption vor der Verbrennung	P3	van den Brink, Niederlande
	Abtrennung durch Membranen nach der Verbrennung	P4	T. Melin, Deutschland
	Sauerstoffverbrennung mit Sauerstofftransportmembranen	P5	M. Modgell, Deutschland
	Abtrennung durch Membranen vor der Verbrennung	P6	V. Scherer, Deutschland
	Chemischer Prozesskreislauf in Kraftwerken	P7	B. Epple, Deutschland
	Terrestische Speicher	P8	K. Lackner, USA
Anlagen	CCS für Gaskraftwerke	GAS	C. Bauer, Schweiz
	Anlagentechnik		F. Wohnstand, Deutschland
Rahmenbedingungen	Wirtschaftlichkeit, Politik und Lebenszyklusanalyse	EPL	P. Viebahn, Deutschland

Tab. 1: Übersicht der Detailthemen

Danach folgten je nach Detailthema zwischen drei und acht 25-minütige Vorträge mit spezifischen Aspekten zum betreffenden Detailthema. Dieser Programmteil füllte den Nachmittag des ersten, den vollständigen zweiten und weitgehend den Vormittag des letzten Konferenztagen mit dreizügigen Präsentationen. Das gesellige Treffen zum Abschluß des ersten Tages sowie die zweistündige Mittagspause des zweiten Veranstaltungstages standen allen Konferenzteilnehmern zur Besichtigung der insgesamt 27 wissenschaftlich-technischen Poster zur Verfügung. Der abendliche Empfang am zweiten Konferenztag bot im Kreis der Konferenzteilnehmer den angemessenen Rahmen für die Verleihung der Posterpreise an die drei besten Posterbeiträge.

1.1.2 Eigene Konferenzbeiträge

Die mit dem FuE-Thema der Gasabtrennung in der Kraftwerkstechnik befassten Wissenschaftler des IEK-3 waren auf allen Veranstaltungsebenen der ICEPE 2011 vertreten. Insgesamt steuerten Vertreter des IEK-3 vier Vorträge und drei Poster bei. Einen Überblick der Beiträge zu den verschiedenen Veranstaltungsteilen liefert Tab. 2.

Veranstaltungsart	Veranstaltungsthema	Vortragsthema	Verantwortlicher Referent
Übersicht	Plenum	Carbon Capture Options for Coal Power Plants	Detlef Stolten
	M2	Physical Absorption Materials for CO ₂ Capture	Sebastian Schiebahn
Parallel	P4	Cascaded Membrane Processes for Post-Combustion CO ₂ Capture	Li Zhao
	P5	Oxygen Supply for Oxyfuel Power Plants by Oxy-Vac-Jüf Process	Michael Weber
Poster	P6	Integration of Water-Gas Shift Membrane Reactor in IGCC for Pre-Combustion Capture	Sebastian Schiebahn
	P7	CO ₂ Separation from a Thermodynamic Viewpoint: 100 % - Pure - Reversible	Ernst Riensche
	P7	CO ₂ Absorption by MEA Scrubbing: Impact of Process Design Parameters on the Thermal Energy Consumption	Alexander Otto

Tab. 2: Vorträge und Poster von Wissenschaftlern des IEK-3

Eine Einführung in die technologischen Optionen der CO₂-Abtrennung lieferte Professor Stolten mit seinem Plenarvortrag. Ein weiteres Highlight konnte Herr Schiebahn mit seinem Übersichtsvortrag über Materialien für die physikalische Absorption setzen. Von prozesstechnischen Aspekten handelten die beiden Präsentationen von Frau Dr. Dr. Zhao und Herrn Dr. Weber. Mit drei Posterbeiträgen wurden die Beiträge des IEK-3 für die ICEPE 2011 abgerundet.

1.1.3 Herausgabe von Büchern und Schriften

Bereits mit den Konferenzunterlagen erhielten alle Teilnehmer die erste Auflage des WILEY-VCH-Buches „Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants“ herausgegeben von den Konferenzleitern Professor Stolten und Professor Scherer (s. Abb. 1, links). Das 619-seitige Buch enthält die vollständigen Texte des wesentlichen Teils der Plenar- und Übersichtsbeiträge der 2. ICEPE 2011 und soll erfahrenen Experten als Daten- und Publikationsfundus

sowie unerfahrenen Interessenten als umfassendes Nachschlagewerk zum Einstieg in das Thema dienen. Die insgesamt 21 Artikel mit einem durchschnittlichen Umfang von 30 Seiten sind in die folgenden Themenbereiche untergliedert:

- Einführung und Überblick
- CO₂-Wäsche
- CO₂-Entfernung unter Ausnutzung cryogener Luftzerlegung
- Abtrennung mit Membranen
- Chemische Prozesskreisläufe zur CO₂-Abtrennung
- Transport und Speicherung von CO₂

Wissenschaftler des IEK-3 lieferten mit zwei Übersichtsartikeln einen erkennbaren Beitrag für das Fachbuch.

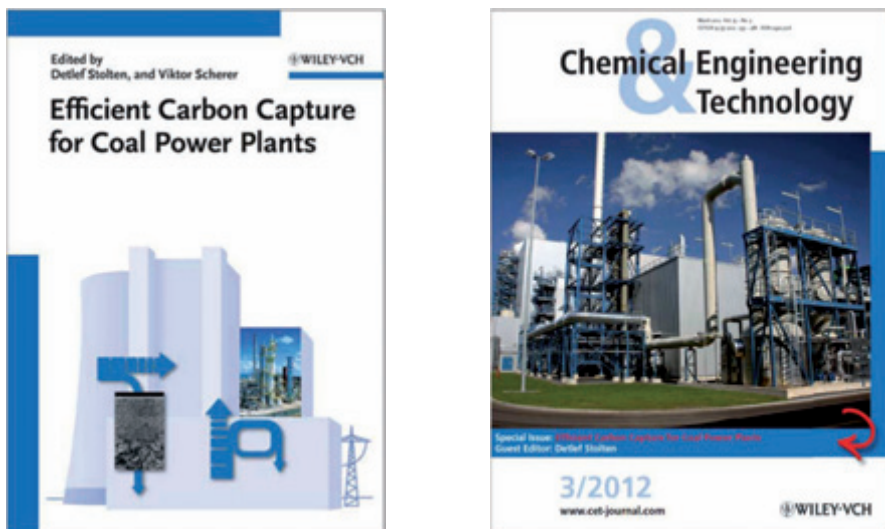


Abb. 1: Buch der Plenar- und Übersichtsartikel (links) und Magazin der Artikel ausgewählter Konferenzbeiträge (rechts)

Knapp ein Jahr nach der 2. ICEPE 2011 erschienen im Magazin „Chemical Engineering & Technology“ des WILEY-VCH 21 Artikel ausgewählter Konferenzbeiträge (s. Abb. 1, rechts). Auf 180 Seiten wurden die wesentlichen Aspekte einer effizienten CO₂-Abtrennung für Kohlekraftwerke hergeleitet und erläutert sowie durch Experimente und Betriebsergebnisse dokumentiert. Durch Wissenschaftler des IEK-3 wurden zwei Fachartikel beige-steuert, die beide unterschiedliche Integrationsansätze für Gastrennmembranen in Kraftwerksprozesse konzeptionell vorstellen und deren Leistungsfähigkeit diskutieren.

1.2 Wissenschaftliche Koordination der 3. ICEPE 2013

Die dritte Internationale Konferenz für Energieverfahrenstechnik (3. ICEPE 2013) zielt auf Konzepte und großskalige Technologieanwendungen, mit denen der Übergang von der bestehenden, fossilbasierten Energieversorgung zu einem erneuerbaren Energiesystem in einer überschaubaren Zeitspanne vollzogen werden kann. Ausgewählte Beiträge sollen Wege aufzeigen, wie der zukünftige Energiemarkt auf die schrumpfenden und sich vertuernden fossilen Energiereserven, die Abschaltung von Kernkraftwerken sowie den Zusammenhang zwischen CO₂-Ausstoß, Erderwärmung und Umweltkatastrophen reagieren kann. Technische Fortschritte der letzten Dekade belegen, dass erneuerbare Energien das Potenzial besitzen, substantielle Anteile der Energieversorgung von Regionen bis hin zu ganzen Ländern zu übernehmen. Das Konferenzprogramm der 3. ICEPE, als Übersicht in Abb. 2 zu sehen, gliedert sich grob in drei Veranstaltungsteile.

	Di, 4. Juni	Mi, 5. Juni	Do, 6. Juni
09:00	Registrierung	Plenum	Plenum
10:00	Plenum	Parallelveranstaltungen	Parallelveranstaltungen
11:00	Plenum	Parallelveranstaltungen	Parallelveranstaltungen
12:00	Plenum	Mittagspause & Poster	Mittagspause & Poster
13:00	Mittagspause & Poster	Plenum	Parallelveranstaltungen
14:00	Plenum	Parallelveranstaltungen	Parallelveranstaltungen
15:00	Plenum	Parallelveranstaltungen	Parallelveranstaltungen
16:00	Plenum	Parallelveranstaltungen	Parallelveranstaltungen
17:00	Plenum	Parallelveranstaltungen	Abschlußplenum
18:00	Plenum	Parallelveranstaltungen	Abschlußplenum
19:00	Empfang & Poster	Empfang & Konferenzgala	
20:00	Empfang & Poster	Empfang & Konferenzgala	

Abb. 2: Programmübersicht

Im Plenum des ersten Konferenztages werden Beiträge präsentiert, die zusammenhängende Strategien einer Energieversorgung von der Energiebereitstellung bis zur –nutzung vorstellen. Die Plenarbeiträge der folgenden Tage beleuchten die ökonomische und ökologische Perspektive eines Übergangs zu Erneuerbaren sowie übergeordnete, technische Aspekte des Energietransports und der Energiespeicherung im Zusammenhang mit Erneuerbaren. Insgesamt wurden für die Plenarveranstaltungen 26 Referenten aus neun Ländern eingeladen.

Themenfeld	Strom- erzeugung	Gas- erzeugung	Biomasse & -kraftstoffe	Energie- speicher	Energie- verteilung	Endverbraucher- technologie	Andere
Thema	Onshore Windkraft	Chemische Gaserzeugung	Globale Aspekte und Ressourcen	Pumpspeicher- kraftwerke	Intelligente Netze	Nachhaltige Gebäude - OECD	Schwellen- und Entwicklungsländer
	Offshore Windkraft				Power-to-Gas Technologie		
	Photovoltaik	Elektrochemische Gaserzeugung	Stromerzeugung aus Biomasse	Geologische Gasspeicher		Nachhaltige Gebäude - BRICS	
	Solathermie						
	Meeresenergie- kraftwerke	Photoelektrolytische Gaserzeugung	Biokraftstoffe	Technische Gasspeicher		Elektromobilität	
	Wasserkraft						
	Geothermie			Fortschrittliche Batterien			
	Zukünftige Rolle fossiler Kraftwerke						

Tab. 3: Themenübersicht

Die dreizügigen Parallelveranstaltungen des zweiten und dritten Konferenztages behandeln 24 unterschiedliche Themen mit Bezug zu erneuerbaren Energiesystemen. Dabei ist vorgesehen, jedes Thema durch einen Übersichtsbeitrag, der Grundlagen, technologische Umsetzung, Stand von Wissenschaft und Technik sowie Referenzen vermittelt, einzuführen. Danach folgen drei weitere, themenbezogene Beiträge mit Detailcharakter, die spezielle Aspekte des Themas durch neuste, wissenschaftlich-technisch Erkenntnisse vertiefen. Einen Überblick der ausgewählten Themen liefert Tab. 3

Ein weiterer Veranstaltungsteil ist die tägliche Poster-Präsentation. An den während der gesamten Konferenz ausgestellten Postern bieten die Poster-Referenten den interessierten Konferenzteilnehmern in den Pausen die Möglichkeit zur eingehenden Diskussion über ihre Arbeitsergebnisse.

1.3 Ausblick auf die 4. ICEPE 2015

Die Festlegung der strategischen Ausrichtung und der thematischen Ausgestaltung der nächsten Konferenz in der Reihe der alle zwei Jahre stattfindenden ICEPE geschieht in enger Abstimmung zwischen dem Fachausschuss „Energieverfahrenstechnik“ der VDI-GVC und ProcessNet der DECHEMA. Dabei kommt Professor Stolten als Ausschussvorsitzenden eine besondere Rolle zu. Erste Überlegungen, die als Themenvorschlag in die Diskussion mit den Ausschussmitgliedern eingebracht werden, drehen sich um die Erzeugung, Verarbeitung, Verteilung und Nutzung von Kraftstoffen der nächsten und übernächsten Generation für alle Sektoren des Transportbereichs. Aufgabe der 4. ICEPE 2015 wird demnach sein, die energieverfahrenstechnischen Schritte der relevanten Prozessketten wissenschaftlich-technisch zu diskutieren und in einen Zusammenhang mit ihren ökonomischen, ökologischen und energiepolitischen Auswirkungen zu stellen. Damit kann die nächste ICEPE einen wertvollen Beitrag für die Abschätzung des Zukunftspotenzials der Biokraftstoffe sowie eine Plattform für den Wissensaustausch zwischen den Sektoren Wissenschaft, Industrie und Politik liefern.



A close-up photograph of a human eye with a blue iris and a contact lens. The eye is looking slightly to the left. The contact lens is visible on the lower part of the eye. The background is a solid dark red color.

2

Bildung

Aus- und Weiterbildung

- Ausbildung an Hochschulen
- Beiträge für die Information, Weiterbildung und Qualifizierung

Gemäß dem Leitbild des IEK-3 widmen sich zahlreiche wissenschaftliche Mitarbeiter des Instituts neben der Wissensvermehrung auf den Gebieten zukunftsweisender Energieumwandlungstechnologien auch zielgruppenorientierter Aus- und Weiterbildung. Dies drückt sich in Beiträgen zur Ausbildung von Studenten an Hochschulen (s. Abb. 3) sowie von Doktoranden für den wissenschaftlichen Nachwuchs und Fachkräften für Labore und die mathematisch-technische Softwareentwicklung im Rahmen fachspezifischer Stipendien aus. Darüber hinaus leisten die Mitarbeiter des IEK-3 zahlreiche auf die jeweiligen Zielgruppen angepasste Informations- und Weiterbildungsbeiträge.

2.1 Ausbildung an Hochschulen

	http://www.rwth-aachen.de/
	http://www.uni-ulm.de/
	http://www.uni-giessen.de/
	http://www.fh-aachen.de/

Abb. 3: Hochschulen mit Lehrbeiträgen von IEK-3-Wissenschaftlern

Das Spektrum der gelehrt Themen reicht von der Vermittlung naturwissenschaftlicher Grundlagen und theoretischer Modellierungs- und Simulationsmethoden über technisches Detailwissen bis hin zur Charakterisierung technischer Anwendungen. Der Gesamtumfang der semesterweise durchgeführten, doppelstündigen Lehrveranstaltungen beläuft sich auf sieben Vorlesungen und drei Übungen. Darüber hinaus wird in jedem Sommersemester ein halbtägiges Praktikum durchgeführt. Die Anzahl der pro Veranstaltung und Semester teilnehmenden Studenten beläuft sich auf bis zu 80 Studierende. Zusätzlich leisten die Wissenschaftler des IEK-3 einen nennenswerten Beitrag zur Betreuung von Studien-, Diplom- und Doktorarbeiten. Bezogen auf den Berichtszeitraum 2011 und 2012 wurden 12 bzw. 6 Diplom-/Master- und 2 bzw. 4 Doktorarbeiten erfolgreich abgeschlossen.

2.1.1 Lehrveranstaltungen von Hochschullehrern mit Berufung

Der folgenden Tab. 4 können die wichtigsten Koordinaten der von Hochschullehrern des IEK-3 ausgerichteten Lehrveranstaltungen entnommen werden.

Name	Thema	Art/Umfang Semester		Hochschule
Prof. L. Blum	Brennstoffzellen – Die Zukunft der dezentralen Energieversorgung!?	V/2	WS	FH Aachen Standort Jülich
	Fuel Cells – The Future for Dispersed Power Supply!?	V/2	WS	
Prof. Dr. W. Lehnert	Modellierung in der Elektrochemischen Verfahrenstechnik	V/2 Ü/2	WS	RWTH Aachen seit WS12/13
Prof. Dr. R. Peters	Basics and applications of chemical reaction theory – simulation of dynamic processes in energy systems with MATLAB/Simulink	V/2 Ü/2	WS	FH Aachen Standort Jülich
Prof. Dr. D. Stolten	Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen	V/2 Ü/2	WS	RWTH Aachen

Tab. 4: Lehrveranstaltungen von Hochschullehrern mit Berufung

2.1.1.1 Brennstoffzellen – Die Zukunft der dezentralen Energieversorgung!?

Herr Prof. Ludger Blum vertritt an der FH Aachen, Standort Jülich, das Fachgebiet Brennstoffzellentechnik. Im Bachelor-Studiengang „Energie- und Umwelttechnik“ sowie im Master-Studiengang „Energy Systems“ werden im Wahlpflichtfach „Brennstoffzellen für die dezentrale Energieversorgung“ Verständnis für Funktion, Aufbau, Verhalten, Vorteile und Nachteile der verschiedenen Brennstoffzellentypen sowie die Fähigkeit zur verfahrenstechnischen Auslegung von Brennstoffzellensystemen vermittelt. Die Lehrinhalte sind: Grundlagen der Brennstoffzelle, Brenngasbereitstellung, Wirkungsgrade, Funktion und Aufbau, Anforderungen, Verfahrenstechnik, Energiebilanz sowie Stand der Technik verschiedener Brennstoffzellentypen und –anlagen für unterschiedliche Anwendungen. Im Master-Studiengang nehmen durchschnittlich 20 Studenten das Veranstaltungsangebot wahr, im Bachelor-Studiengang durchschnittlich 10.

2.1.1.2 Modellierung in der Elektrochemischen Verfahrenstechnik

Herr Prof. Werner Lehnert vertritt an der RWTH Aachen das Forschungs- und Lehrgebiet „Modellierung in der Elektrochemischen Verfahrenstechnik“. Die angebotene Vorlesung befasst sich mit der mathematischen Beschreibung von elektrochemischen Wandlersystemen. Neben der grundsätzlichen Herangehensweise an Modellierungsaufgaben werden verschiedene Modellierungsansätze vorgestellt. Am Beispiel von Nieder- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen werden 1D-, 2D- und 3D-Modelle verschiedener Komplexität entwickelt und deren Gültigkeit diskutiert. Schwerpunkt der Anwendungsbeispiele ist die mathematische Beschreibung der Wechselwirkungen von Stoff- und Wärmetransport mit den elektrochemischen Prozessen. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Beschreibung von Prozessen in den porösen Komponenten von Brennstoffzellen. Die Vorlesung wurde im Wintersemester 2012/2013 zum ersten Mal angeboten und von 6 Studenten besucht.

2.1.1.3 Basics and applications of chemical reaction theory – simulation of dynamic processes in energy systems with MATLAB/Simulink

Herr Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters vertritt an der FH Aachen, Standort Jülich, das Fachgebiet Energieverfahrenstechnik. Im Fach „Basics and Applications of Chemical Reaction Theory – Simulation of Dynamic Processes in Energy Systems with Matlab/Simulink“ werden die Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik und dynamische Simulationen von Reaktionsapparaten verknüpft. In Vorlesung und Übung werden als Beispiele die Brenngaserzeugung und die Systemtechnik für Brennstoffzellen-Antriebssysteme mit Methanol und für die Bordstromversorgung basierend auf Diesel herangezogen. Die Veranstaltung ist für die 30 – 40 Studenten des Studiengangs Master of Science in Energy Systems verbindlich.

2.1.1.4 Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen

Herr Prof.-Dr.-Ing. Detlef Stolten vertritt an der RWTH Aachen den Lehrstuhl für Brennstoffzellen. Die angebotenen Lehrveranstaltungen befassen sich mit der Umwandlung von regenerativen und fossilen Energieträgern zum Einsatz in Brennstoffzellen für den portablen, stationären und mobilen Bereich. Die verfahrens- und systemtechnischen Betrachtungen umfassen Hoch- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen sowie die Erzeugung der brennstoffzellenspezifischen Brenngase. Diese Aspekte werden von physikalisch-chemischen Grundlagenbetrachtungen begleitet. Systemanalytische Studien der Energieverfahrenstechnik sowie Kostenabschätzungen dienen einer ganzheitlichen Betrachtung mit Blick auf eine zukünftige Markteinführung. Im Wintersemester 2012/2013 nahmen über 80 Studenten an den Vorlesungen und Übungen teil. Im Rahmen der Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich bietet der Lehrstuhl Studierenden die Möglichkeit zur Mitarbeit durch die Anfertigung von Studien- und Diplomarbeiten sowie durch projektbezogene Tätigkeiten als wiss. Hilfskraft.

2.1.2 Lehrveranstaltungen von Lehrbeauftragten an Hochschulen

Der folgenden Tab. 5 können die wichtigsten Koordinaten der von Lehrbeauftragten des IEK-3 ausgerichteten Lehrveranstaltungen entnommen werden.

Name	Thema	Art/Umfang Semester		Hochschule
Th. Grube	Basics and Applications of Chemical Reaction Theory – Simulation of Dynamic Processes in Energy Systems with Matlab/Simulink	Ü/2	WS	FH Aachen Standort Jülich
PD Dr. C. Korte	Physikalisch-Chemische Methoden zur Präparation und Charakterisierung von dünnen Schichten	S/2 Block	SS	J.-L. Universität Gießen
PD Dr. W. Lehnert	Simulation and Modelling	V/2	WS	Universität Ulm bis WS11/12
	Fundamentals of Chemical and Electrochemical Process Engineering	V/2	WS	
Dr. Martin Müller	Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen	Ü/2	WS	RWTH Aachen

Tab. 5: Lehrveranstaltungen von Lehrbeauftragten an Hochschulen

2.1.2.1 Physikalisch-Chemische Methoden zur Präparation und Charakterisierung von dünnen Schichten

Privatdozent Dr. Carsten Korte hält an der Justus-Liebig-Universität Gießen im Fachbereich Biologie/Chemie eine Seminarveranstaltung. Das Seminar gibt eine grundlegende Einführung in die Präparation und Analyse dünner oxidkeramischer Schichten und deren Nutzung in technischen Anwendungen und richtet sich an alle interessierten Student/inn/en der Masterstudiengänge Chemie, Physik und Materialwissenschaft sowie an die Doktoranden der genannten Fachgebiete. Die wichtigsten Vakuumbedampfungsverfahren wie thermische Verdampfung, Sputtermethoden, chemische Gasphasenabscheidung (CVD), Molekularstrahlepitaxie (MBE) und Laserablation (PLD) werden behandelt. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der gepulsten Laserdeposition (PLD). Ein weiteres Thema aus dem Bereich Präparation sind die, die Schichtmorphologie bestimmenden Wachstumsmodi für kleine und große Schichtdicken und deren Abhängigkeit von Oberflächenenergie und Oberflächendiffusion. Aus dem Bereich der analytischen Methoden werden die Röntgenbeugung (XRD, Polfiguren, Reflektometrie), die Elektronenmikroskopie (SEM, TEM) und die damit verbundenen Elektronenbeugungsverfahren (EBSD, SAED) vorgestellt. In einer abschließenden Übung werden Beispiele aus der Literatur bearbeitet und gemeinsam diskutiert. An dem in Blockform angebotenen Seminar nehmen durchschnittlich 5 Studenten pro Sommersemester teil.

2.1.2.2 Simulation und Modellierung

Mit der Pflichtvorlesung „Simulation and Modelling“ wendet sich Privatdozent Dr. Werner Lehnert im Wintersemester an Studenten des Masterstudiengangs „Energy Science and Technology“ der Universität Ulm. Die Studenten erlernen die Prinzipien der verfahrenstechnischen Modellierung und Simulation. Die mathematische Beschreibung von elektrochemischen Prozessen und von Stoff- und Wärmeübergangsphänomenen bilden einen wesentlichen Schwerpunkt der Vorlesung. Die Kopplung der verschiedenen Prozesse wird anhand von Brennstoffzellen demonstriert. Neben Modellen zur Beschreibung des Betriebsverhaltens auf Zellebene werden Stack-Modelle vorgestellt, die in der Lage sind, das komplexe Verhalten in Bezug auf Strömung, Wärmehaushalt und elektrochemischen Reaktionen zu beschreiben. Die Vorlesung wird durchschnittlich von 15 Studenten besucht.

2.1.2.3 Grundlagen der Chemischen und Elektrochemischen Verfahrenstechnik

Privatdozent Dr. Werner Lehnert hält an der Universität Ulm Vorlesungen. Die Vorlesung „Fundamentals of Chemical and Electrochemical Process Engineering“ im Rahmen des Masterstudiengangs „Energy Science and Technology“ findet im Wintersemester statt. Schwerpunkte der Vorlesung liegen auf den Gebieten der Stoff- und Wärmetransportprozesse innerhalb der elektrochemischen Verfahrenstechnik und der energetischen Bilanzierung von Reaktoren. Anschließend werden beispielhaft verschiedene elektrochemische Reaktoren und deren Einsatz im industriellen Umfeld behandelt. Die Vorlesung wird durchschnittlich von 12 Studenten besucht.

2.1.2.4 Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen

Durch die Übernahme von Assistenz Tätigkeiten im Rahmen von Übungsveranstaltungen und Prüfungen unterstützt Dr. Müller die Lehrtätigkeiten von Prof. Stolten an der RWTH Aachen.

2.2 Beiträge für die Information, Weiterbildung und Qualifizierung

Das Veranstaltungsspektrum mit Bezug auf die Aspekte Information und Weiterbildung interessierter Zielgruppen ist so vielfältig wie deren Bedarfe. Um den an ein Forschungsinstitut gestellten Anforderungen nach Bildungs- und Informationsangeboten gerecht zu werden, führt das IEK-3 eine Vielzahl unterschiedlicher Veranstaltungen durch, wirkt an externen Veranstaltungen auf verschiedenen Ebenen mit oder arbeitet mit anderen Stellen vorbereitend, koordinierend bzw. beratend zusammen.

2.2.1 Durchführung von Führungen, Seminaren und Praktika sowie von Informations- und Besichtigungsveranstaltungen

Die inhaltliche Ausrichtung von Veranstaltungen richtet sich nach den Erfordernissen und Wünschen der jeweiligen Zielgruppen. Dem zufolge reicht das Veranstaltungsspektrum von Informations- und Fortbildungsseminaren für Schüler, Studenten, Lehrer, Handwerker, Techniker, Ingenieure und Wissenschaftler bis hin zu Berufsfindungs- und Berufsorientierungspraktika für Schüler sowie Betriebs- und studienbegleitende Praktika für Studenten. Die Dauer der entsprechenden Veranstaltung kann bedarfsgerecht beginnend bei halbtägig auf mehrwöchig ausgedehnt werden. Die Tätigkeiten von Schülern oder Studenten während eines Praktikums können von der betreuten Begleitung durch technisch-wissenschaftliches Institutspersonals bis hin zur angeleiteten, selbständigen Bearbeitung ausgewählter praktischer Projekte reichen.

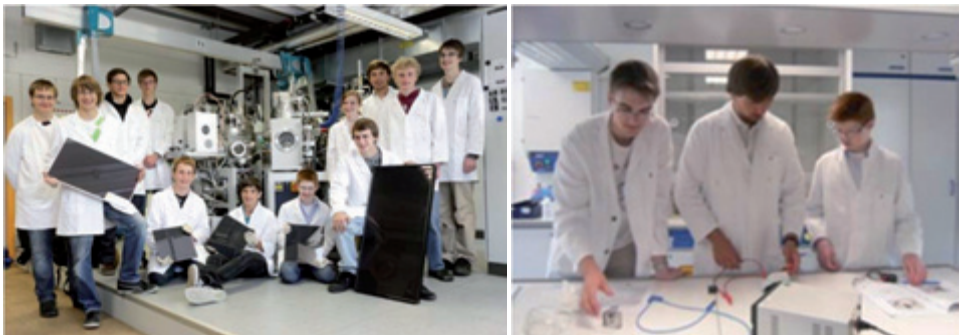


Abb. 4: Teilnehmer an der Forscherwoche (links) beim Experimentieren (rechts)

- Informations- und Besichtigungsveranstaltungen für Interessierte zum Thema „Jülicher FuE-Beiträge für die Brennstoffzellentechnik“. Im Jahresdurchschnitt werden 60 Führungen mit im Mittel 20 Personen pro Führung von zwei Doktoranden des IEK-3 betreut.
- Berufsorientierungs- und Schülerpraktika für Schülerinnen und Schüler (2011: 3 Schülerpraktikanten und 2012: keine Schülerpraktikanten) aus Schulen der Region zum Thema „Fachberufe für die Brennstoffzellentechnik“. Die Betreuungsangebote decken ein breites, interdisziplinäres Themenspektrum ab und werden von den Schülerpraktikanten je nach Bedarf für eine oder zwei Wochen wahrgenommen.
- Seminar für Schüler der Studierendenakademie ProMiNat zum Thema „Energie aus Brennstoffzellen“ im Rahmen des Jülicher Forschungspraktikums im Juli 2011 und im Juni 2012.

- Experimente und Exkursion durch den Forschungsbetrieb „Brennstoffzellen“ im Rahmen der JuLab Forscherwoche „Energie – Forschen für die Zukunft“ für 12 Schülerinnen und Schüler der Region Ende August/Anfang September 2011 (siehe Abb. 4).

2.2.2 Mitwirkung an externen Veranstaltungen

Mit Übersichtsvorträgen und ausgesuchten Fachbeiträgen zum Themengebiet „Brennstoffzellen und Wasserstoff“ beteiligten sich zahlreiche Wissenschaftler des IEK-3 an einer Vielzahl externer Veranstaltungen als eingeladene Fachreferenten und Experten.

- Mit Übersichts- und Fachreferaten sowie wissenschaftlichen Postern trugen Wissenschaftler des IEK-3 maßgeblich zum Gelingen der 2. ICEPE 2011 in Frankfurt am Main bei (vgl. 1.1.2).
- Workshops und Fachkurse für Entwickler und Anwender von Brennstoffzellen zum Thema „Polymer Electrolyte Fuel Cell Introduction Cours (PEFC)“ im Rahmen der WBZU-Veranstaltungen in Ulm. Der Kurs wird jedes Jahr im März durchgeführt. Ein Wissenschaftler des IEK-3 lieferte jeweils zwei Fachreferate zu den Detailthemen „Lifetime Aspects of PEFC“ und „Porous Media“.
- Internationale Sommerschulen zum Thema „Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells“ wurden 2011 und 2012 mit jeweils einem Referat über das Detailthema „Modeling of Fuel Cells“ bedient. Anlässlich der ersten Europäischen Sommerschule 2011 zum Thema „Fuel Cell and Hydrogen Technology“ beteiligte sich das IEK-3 mit zwei Referaten zu den Detailthemen „Proton Exchange Fuel Cells & Direct Methanol Fuel Cells: Materials, Experiences, Challenges“ und „Macroscopic Modelling of Fuel Cell Degradation“. Zum zweiten Europäischen Sommerschule 2012 zum Thema „Fuel Cell and Hydrogen Technology“ lieferten IEK-3-Wissenschaftler sechs Referate zu den Detailthemen „Modeling Basics“, „Macroscopic Modeling of Fuel Cells Degradation“, „Thermo-mechanical Modeling“, „Multi Physics Modeling“, „PEM Electrolysers – Materials, Properties and Challenges“ und „Electrolysis – Technological Status and Future“.

2.2.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Der Aufbau, die Einrichtung und die Durchführung von Maßnahmen zur Aus- und Weiterbildung sowie zur Qualifizierung rund um das Thema „Brennstoffzellentechnik“ werden sowohl von der erzeugenden Industrie als auch von den relevanten Bildungseinrichtungen immer mehr in den Fokus des Interesses gerückt. Um diesem Anspruch gerecht zu werden, haben sich spezielle Initiativen gebildet, die mit ihrer fachspezifischen Kompetenz und bereits verfügbaren Angeboten für eine Zusammenarbeit zur Verfügung stehen.

- Mitarbeit in der Initiative Qualifizierung Brennstoffzelle (IQ-BZ) bei den Bemühungen um eine Umsetzung von Informations- und Qualifizierungsmaßnahmen für Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologien
- Angebot und Vertrieb der CD-ROM „Brennstoffzelle“ durch das Bundestechnologiezentrum für Elektro- und Informationstechnik e.V., Oldenburg und die Vogel Industrie Medien GmbH, Würzburg mit dem Ziel der Informationsweitergabe, Akzeptanzsteigerung und Weiterbildung

- Anpassung der bereitstehenden Lehrmodule an die Erfordernisse zu bedienender Kunden
- Unterstützung und Einbindung von Ausbildungs- und Kompetenzzentren (WBzU und RAG Bildung) bei der Planung und Durchführung gemeinsamer Schulungsveranstaltungen am Ort des jeweiligen Zentrums
- Unterstützung des jährlich von der EnergieAgentur.NRW durchgeführten Schülerwettbewerbs „Fuel Cell Box“ durch Begutachtung der theoretischen und praktischen Arbeitsergebnisse von 20 Schülerteams der finalen Wettbewerbsrunde. In Abb. 5 sind die siegreichen Schülerteams der Finalrunde 2011 und 2012 nach der Ehrung gemeinsam mit den Organisatoren zu sehen.



Abb. 5: Überreichung der Urkunde an die siegreichen Schülerteams 2011 durch Minister Remmel (links) und 2012 durch Staatssekretär Paschedag (rechts)

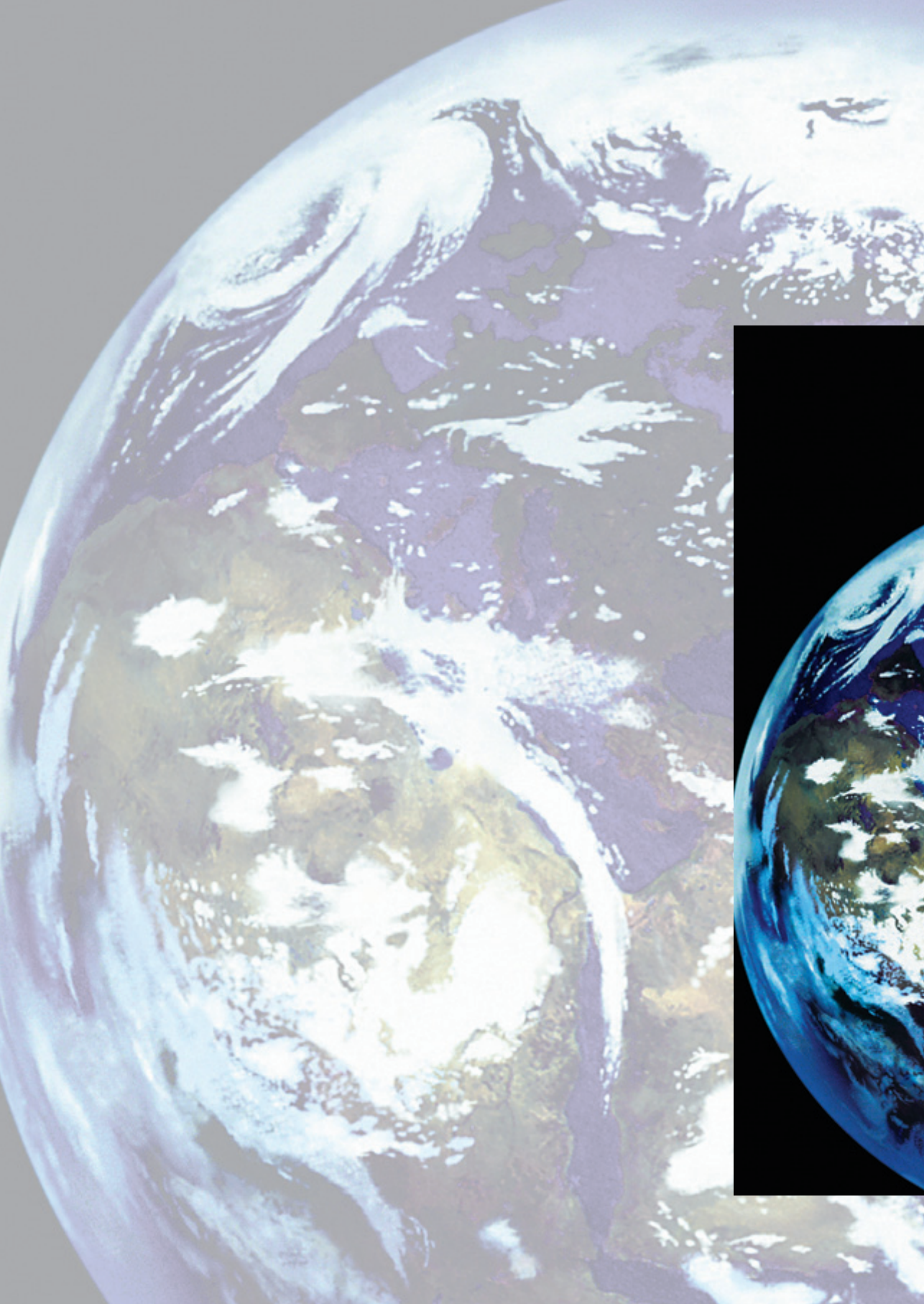
Das Jülicher Schülerlabor hat sich zur Aufgabe gemacht, Schüler durch selbständiges Experimentieren auf anschauliche Weise bei der Berufswahl zu unterstützen und in die Forschungs- und Entwicklungsthemen des Forschungszentrums Jülich einzuführen. Für den durch das IEK-3 repräsentierten Bereich der Energie- und Klimaforschung wurden Experimente und Arbeitsprozesse aus der Welt des Wasserstoffs und der Brennstoffzelle entwickelt und ausgearbeitet. Durch fünf Versuche sollen Schüler zur theoretischen und praktischen Lösung der folgenden Aufgaben motiviert und angeleitet werden:



Abb. 6: Schüler der Berufsfindungswoche 2012 beim Experimentieren in den Laboren des IEK-3

- Experimentieren mit Brennstoffzellen
- Aufbau einer LED-Beleuchtung für das Brennstoffzellen-Modellauto
- Herstellung der Stoßfänger für das Brennstoffzellen- Modellauto
- Herstellung (Abb. 6, links) und Vermessung (Abb. 6, rechts) der Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle

Zusätzlich wurde den Schülern ein Überblick in die Energietechnik mit Brennstoffzellen, eine Führung durch die Labore des IEK-3 sowie eine Diskussion mit Mitarbeitern verschiedener Berufsgruppen der wissenschaftlichen Institute geboten. Die betreute Durchführung der Experimente und Arbeitsprozesse im Schülerlabor, in den Lehrwerkstätten und im IEK-3 erfordert von den jungen Experimentatoren Kenntnisse aus dem Chemie- und Physikunterricht sowie handwerkliches Geschick. An dem im August des Berichtszeitraums angebotenen, fünftägigen Programm nahmen jeweils etwa neun (2011) bis zehn (2012) Schüler der Jahrgangsstufen 9 bis 13 teil.



Berichte

Wissenschaftlich-technische Berichte

- Festoxid-Brennstoffzellen
- Brenngaserzeugung und Systeme
- Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
- Direktmethanol-Brennstoffzellen
- Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse
- Verfahrens- und Systemanalyse
- Analytik
- Qualitätssicherung

3.1 Festoxid-Brennstoffzellen

3.1.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Im Rahmen des Programmenthemas „Brennstoffzellen“ werden Zellen, Komponenten, Stacks und Systeme für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Festelektrolyt (SOFC) entwickelt. Dieses Thema ist strategisch auf die hocheffiziente Bereitstellung von elektrischer Energie für die mobile und stationäre Anwendung, sowohl dezentral als auch zentral, im Maßstab einiger Kilowatt bis mehrerer hundert Kilowatt ausgerichtet. Die Schwerpunkte der durchgeführten Arbeiten sind die Erhöhung der Leistungsdichte, lange Lebenszeiten, die Identifikation der Degradationsmechanismen im Stack und deren Vermeidung, fortgeschrittenes Design, sowie hochintegrierte Anlagentechnik. Die Entwicklungsarbeiten resultieren u.a. in verbesserten Werkstoffen für Zellen ebenso wie in fügetechnisch verbesserten Stacks und hochintegrierten Anlagenkomponenten und einer ersten 20 kW-Anlage. Wichtige flankierende Aktivitäten stellen die Modellierung mechanischer und thermischer Komponentenbelastungen sowie die Entwicklung und Charakterisierung von Komponenten für Brennstoffzellensysteme und deren Bewertung im Rahmen verfahrenstechnischer Analysen dar.

3.1.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.1.2.1 Tests mit Kassettenstacks

Als neuere Forschungslinie werden sogenannte Kassetten- oder Leichtbaustacks, die für den Einsatz in Fahrzeug-APUs (Auxiliary Power Units) vorgesehen sind, entwickelt. Diese Anwendung stellt besondere Anforderungen an die thermische Zyklierbarkeit der Stacks.

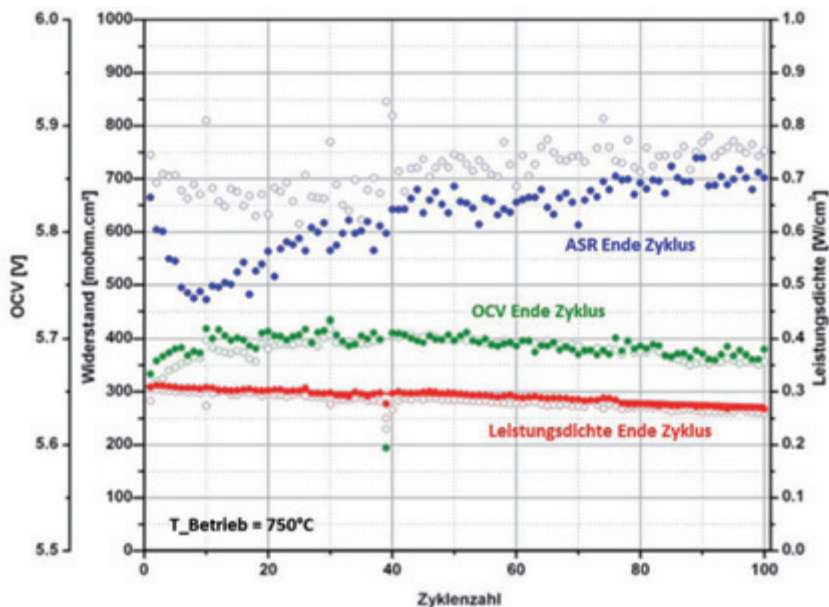


Abb. 7: CSII05-04: OCV, Widerstand und Leistungsdichte als Funktion der Zyklenzahl

Am Leichtbau-Stack CSII05-04 wurden Thermozyklierversuche ($750\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 50\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Das Versuchsziel von 100 tiefen Thermozyklen wurde erfolgreich erreicht. Der Stack hat dabei ca. 15 % seiner Anfangsleistung verloren (entsprechend ist der Zellwiderstand von ca. $650\text{ auf }750\text{ m}\Omega\text{cm}^2$ angestiegen). Die Änderung der Leerlaufspannung (OCV) war äußerst gering und beträgt bezogen auf den Maximalwert nach ca. 10 Zyklen nur 6 mV pro Zelle (siehe Abb. 7). Der abschließende Lecktest nach Ausbau aus dem Prüfstand zeigte allerdings deutliche Leckagen sowohl intern als auch nach extern. Dies zeigt, dass dieses Design vor allem im Bezug auf die thermomechanische Belastbarkeit noch einen erheblichen Entwicklungsbedarf hat. Um die bislang gewonnenen Erkenntnisse umzusetzen wurde mit nationalen und internationalen Partnern ein Antrag bei der EU gestellt. Das Projekt „MMLCR“ wurde zum 01.01.2012 genehmigt und die Arbeiten zu Redesign und Optimierung der Fügetechnik wurden begonnen.

3.1.2.2 Stacktechnologie der kW-Klasse mit verbesserter Performance

Stackfügung

Die Stackentwicklung konzentrierte sich auf die Verifizierung eines Stackdesigns, das für den Einsatz unter realen Bedingungen geeignet ist und mit verschiedenen Brennstoffen einen hohen Wirkungsgrad erreicht. Stacks mit größeren Zellen, die äußere Abmessungen von $20 \times 20\text{ cm}^2$ und eine effektive Elektrodenfläche von 360 cm^2 aufweisen, werden seit dem Jahr 2000 getestet. Nach der Demonstration eines ersten 1-kW-Stacks Ende 2000, gefolgt von zwei weiteren Stacks mit 9,2 kW im Jahr 2002 und mit 13,3 kW im Jahr 2004, lag das Augenmerk vor allem auf der Verbesserung der thermomechanischen Belastbarkeit der Stacks. Ein Hauptproblem ist der Transfer des abgedichteten und reduzierten Stacks vom Ofen ins System, der zu veränderten, höheren Anforderungen an die thermomechanische Stabilität der Stacks führt. Eine Vielzahl von Untersuchungen und Verbesserungen in Hinblick auf Design, Betriebsbedingungen, Werkstoffe und Qualitätssicherung waren notwendig, um auf einen Stand zu kommen, der den Transfer der Stacks in ein System möglich macht [1].

Eine allgemein anerkannte Anforderung ist eine Leckrate von weniger als 1 % des dem Stack zugeführten Brennstoffs. Neuere Ergebnisse mit größeren Stacks nach dem ersten Thermozyklus liegen etwa zwei Größenordnungen unter diesem Grenzwert. Zahlreiche Tests an Dummystacks und Tests mit speziell entworfenen elektrisch aufgeheizten Dummies für schnelle Thermozyklustests wurden durchgeführt, um verschiedene Designs und Werkstoffe zu untersuchen. Eine Verbesserung wurde schließlich vor allem durch die Anpassung des Fügeprozesses erzielt sowie durch eine Optimierung der Interkonnektorgeometrie zur Reduzierung der durch Temperaturgradienten im Betrieb hervorgerufenen thermomechanischen Belastung. Wichtige Beiträge zu dieser Arbeit lieferte die Methode der Finite-Element-Modellierung (FEM) auf Grundlage von CFD-Stackmodellierung in Verbindung mit Validierungsergebnissen aus der Post-Test-Analyse für die Stacks (siehe Abb. 8) [2].

[1] Blum, I.; Groß, S.M.; Malzbender, J.; Pabst, U.; Peksen, M.; Peters, R.; Vinke, I.C.: Investigation of solid oxide fuel cell sealing behavior under stack relevant conditions at Forschungszentrum Jülich. *Journal of Power Sources* 196 (2011), 7175-7181

[2] Peksen M.: A coupled 3D thermofluid-thermomechanical analysis of a planar type production scale SOFC stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011), 11914-11928

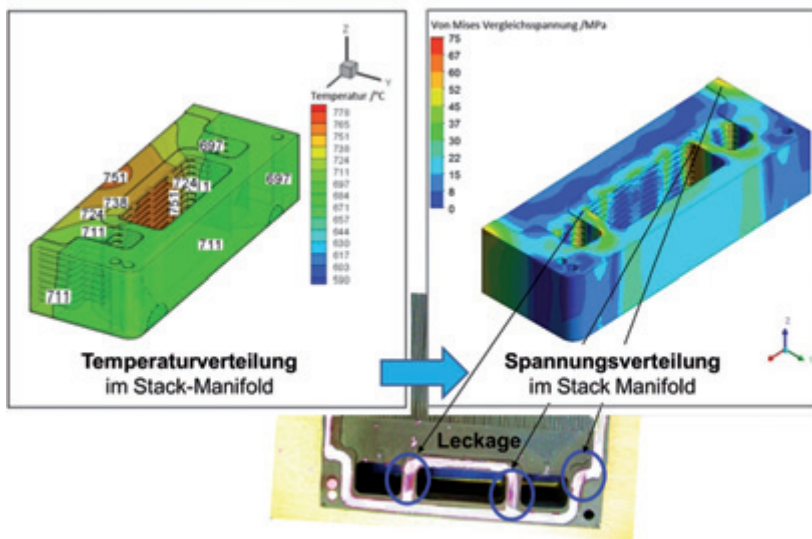


Abb. 8: Temperatur- und Spannungsverteilung im Manifold eines kW-Stacks und im Vergleich dazu Ergebnisse der Nachuntersuchung

Wiederholt wurden Probleme beim Absetzen des Stack während des Fügeprozesses beobachtet, und dies obwohl die Führung der Ebenen zueinander durch konstruktive Änderungen deutlich verbessert worden war. Um das verbliebene Restrisiko eines Verklemmens zu beseitigen, wurde der Vorschlag gemacht, auf die Führung komplett zu verzichten. Dies sollte möglich sein, da die Ebenen eine relativ großflächige Ausdehnung haben und während des Absetzens zueinander in mechanischen Kontakt kommen, bevor das Glaslot eine sehr niedrige Viskosität erreicht und die Platten sich leicht gegeneinander bewegen können. Um dieses zu verifizieren, wurde ein Dummy mit 72 Fügeebenen aufgebaut (F'2072-Dummy 34), was einem 5 kW Stack entspricht, und ohne Außenführung gefügt. Dazu wurden Dummy und Fügeofen mittels einer LASER-Messeinrichtung exakt zueinander ausgerichtet. Das Ergebnis war sehr positiv:

- Der Stack war intern und extern dicht (besser 10^{-4} mbar.l/s)
- Er zeigte ein gutes Absetzverhalten
- Die Fügespalte wiesen eine gleichmäßige Höhe auf.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurden alle folgenden Stack mit Zellen $20 \times 20 \text{ cm}^2$ ohne Führung aufgebaut, was in keinem Fall zu Problemen geführt hat.

Als Alternative zu Aufbau mit Glas 87 (mit einer Fügetemperatur von 850°C) gab es noch die Möglichkeit, den Stack bei 950°C mit Glas 48 zu fügen, welches einen besser angepassten Ausdehnungskoeffizienten und eine höhere Festigkeit bei Betriebstemperatur aufweist. Dieses Glas hat allerdings den Nachteil, dass es sehr hochviskos ist und damit das Risiko besteht, dass beim Absetzen während des Fügeprozesses die erforderliche geringe Spalthöhe im Bereich der Zellfügung nicht erreicht werden kann. Es wurde ein 5-Ebenen Stack (F'2005-09) aufgebaut und mit der maximal möglichen Gewichtskraft gefügt. Aufgrund seiner geringen Leistung (schlechte Kontaktierung durch zu großen Lotspalt) und eines Kurzschlusses auf Ebene 1 wurde der Stack nach einer Woche wieder abgekühlt. Eine

anschließende Dichtheitsmessung ergab interne und externe Leckage. Somit scheidet mit der zurzeit verfügbaren Lottechnik und Fügevorrichtung Glas 48 als Lotwerkstoff aus. Es wird weiterhin an einer anderen Applikationstechnik gearbeitet, die dünnere Lotschichten ermöglichen soll.

Die Arbeit an der Verbesserung der Glaslote und Verfahren zum Aufbringen von Dichtungsmaterialien, z. B. mittels Grünfolienprozess bzw. Siebdruckverfahren, läuft. Eine zentrale Aufgabe ist in diesem Zusammenhang die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften des Dichtungsmaterials bei Betriebstemperatur.

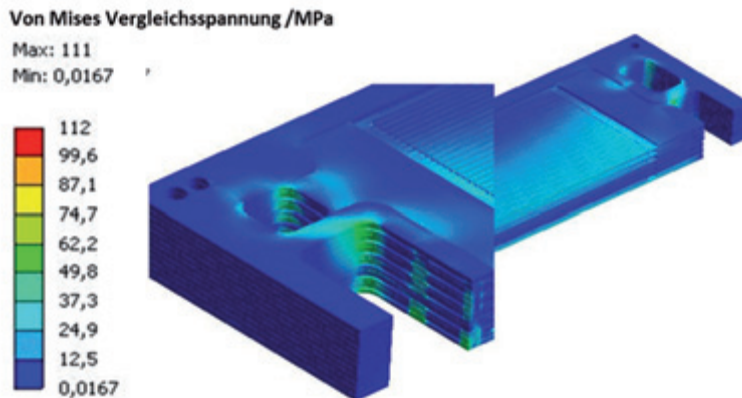


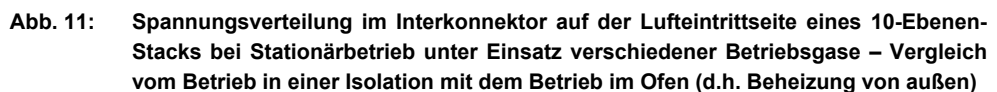
Abb. 9: Spannungsverteilung im Interkonnektor eines 6-Ebenen-Stacks am Ende der Aufheizung

Stack-Design und Modellierung

Es wurde eine instationäre Berechnung für einen 6-Ebenen-Stack (Betrieb in Isolation) mit Zellen $20 \times 20 \text{ cm}^2$ für Aufheiz-, Betriebs-, und Abkühlzustand durchgeführt. Die Aufheizung erfolgt über eine Heizplatte von unten (ähnlich wie in der im Test befindlichen 20 kW-Anlage). Die Ergebnisse zeigen, dass die größten Spannungen im Bauteil während des Aufheizens vorliegen. Abb. 9 zeigt die Verteilung der Hauptspannungen im metallischen Interkonnektor. Die höchsten Spannungen entstehen im Manifold im Bereich der Stege zwischen den Gas- und Luftkanälen und liegen im Glaslot (aufgrund des niedrigeren E-Moduls) max. bei ca. 40 MPa, von einzelnen Punkten in den Ecken der Kanäle abgesehen. Beim stationären Betrieb treten die max. Spannungen auf der Stack-Längsseite im Bereich der maximalen Temperatur aufgrund der Wärmeproduktion der Zelle und im Bereich der Manifold-Radien auf und liegen im Glaslot bei ca. 36 MPa. Beim Abkühlen treten die max. Spannungen im Bereich der Ecken der Gas-/Luftkanäle auf und liegen im Glaslot für die berechneten Zeitpunkte bei ca. 16 MPa.

Basierend auf den Temperaturmessdaten des Stacks F“2010-13 wurde eine Vergleichsstudie über die thermomechanischen Spannungen im stationären Betrieb eines 10-Ebenen-Stacks mit Zellen $20 \times 20 \text{ cm}^2$ durchgeführt. Es wurde der Betrieb des Stacks im Ofen mit dem Betrieb in einer idealen Isolation verglichen. Dabei wurden jeweils die Luft- und die Brenngaseintrittseite untersucht. Als Betriebsfälle wurden H_2 mit einer Brenngasnutzung von

28



Die Ergebnisse der FEM-Analyse für die metallischen Interkonnektoren zeigen, dass der Betrieb im Ofen niedrigere maximale Spannungswerte aufweist, während der Mittelwert der Spannungen im Ofen bei höheren Werten liegt als bei dem in der Isolation betriebenen Stack. Abb. 11 zeigt die Ergebnisse der Spannungsberechnung für die Lufteintrittseite. Diese machen deutlich, dass die niedrigsten Spannungen vorliegen, wenn der Stack in der Isolation mit Methan und hoher Brenngasnutzung (Case 2) betrieben wird. Diese Bedingungen kommen auch dem realen Betrieb am nächsten. Generell kann man festhalten, dass die höchsten Spannungen relativ lokal an den inneren Radien der BG- und Luftbohrungen auftreten. Hohe Spannungen über eine etwas größere Fläche liegen vor allem im Bereich der Stege zwischen den Bohrungen und am seitlichen Rand im Bereich des internen Manifolds vor.

Stack-Langzeittest

Auf Grundlage der Ergebnisse mit dem Stackdesign und Langzeitbetrieb von Shortstacks wurde ein 2-kW-Stack gebaut, der aus 18 Schichten mit Zellen besteht, die äußere Abmessungen von 20 x 20 cm² aufweisen. Mit ihnen sollte der stabile Betrieb mit verschiedenen

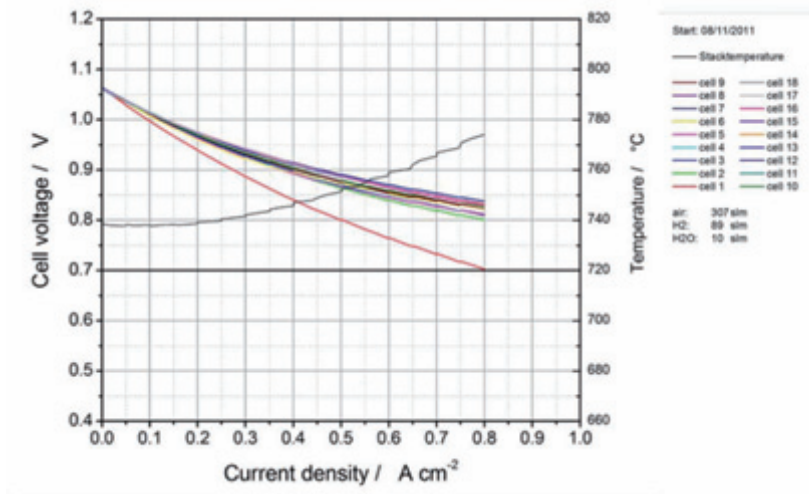


Abb. 12: Strom-Spannungs-Charakteristik von Stack F““2018-07

Brenngasen bei einer Brenngasnutzung von mindestens 60 % in 5.000 Betriebsstunden unter Last nachgewiesen werden. Auf der Kathodenseite wurde mittels atmosphärischem Plasmaspritzen (APS) eine MCF-Schicht auf den Interkonnektorplatten aus Crofer22APU abgeschieden. Die Kathoden bestehen aus LSCF mit einer CGO-Zwischenschicht, die mit dem Siebdruckverfahren aufgebracht wird. Die Kontaktschicht besteht aus einem Perowskit (LCC10) und wird mittels Nasspulverspritzverfahren aufgebracht. Mit Ausnahme von Schicht 1 (auf der unteren Platte) ist die Leistung aller Zellen sehr gut: 0,8 A.cm⁻² @ 800 bis 840 mV bei einer Ofentemperatur von 750 °C (siehe Abb. 12). Die in Abb. 12 dargestellte Temperatur wird in der Interkonnektorplatte gemessen, und zwar in der Mitte des Stacks genau zwischen Brenngaseintritt und -austritt. Der Stack wurde bei einer Ofentemperatur von 700 °C und einer Stromstärke von 180 A (entsprechend 500 mA.cm⁻²) mit Wasserstoff (ca. 500 Stunden) bzw. Methan (ca. 4.500 Stunden) betrieben, mit einer internen Refor-

mierung von ca. 90 % bei einer Brenngasnutzung von 70 % (für kurze Zeiten auch 60 %, 77 % bzw. 80 %). Die angestrebten 5.000 Betriebsstunden unter Last wurden im Juli 2012 erreicht. Zu Beginn wies die obere Schicht (Zelle 18) einige Kontaktprobleme auf, die zu großen Schwankungen der Zellspannung führten. Nach einem Thermozyklus, verursacht durch eine Schwierigkeit bei der Gasversorgung des Gebäudes, verschwand dieses Problem (siehe Abb. 13). Auch nach 5.000 Stunden lag die Gleichstromleistung noch immer bei 2,6 kW. Der Leistungsverlust während dieser Zeit (einschließlich zwei Thermozyklen) betrug 1,5 %, was einer Degradation von 0,3 %/1.000 h entspricht. Hiermit hat dieser Test gezeigt, das auch größere Stacks im Betrieb unter realen Bedingungen weniger stark von Degradation betroffen sind als die kleineren Shortstacks, wie in Kapitel 4.3 beschrieben. Im nächsten Schritt soll das Design auf Grundlage von CFD/FEM-Analysen weiter optimiert werden und in größeren Stacks getestet werden. Dabei sollen auch Konzepte für noch größere Stacks mit mehr als 10 kW entwickelt werden.

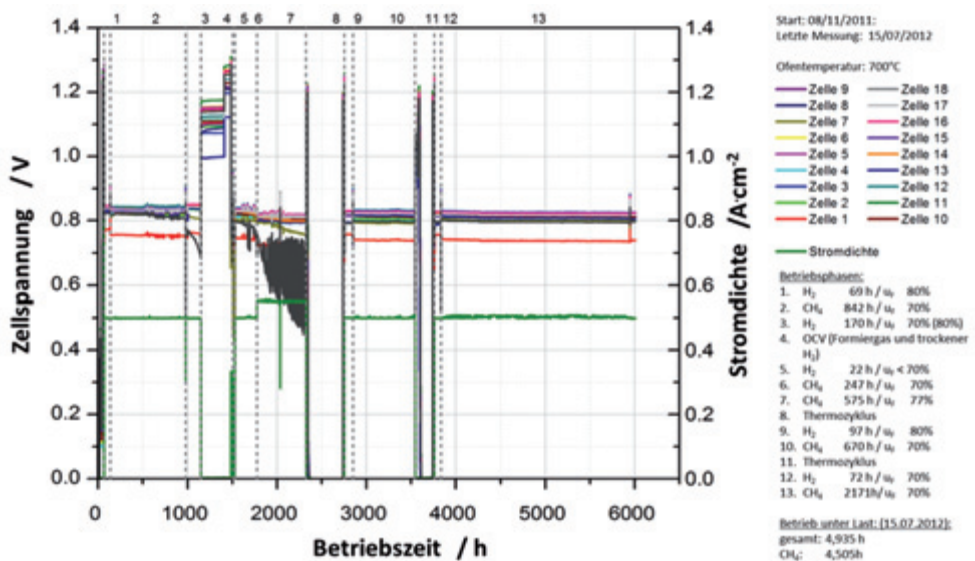


Abb. 13: Zellspannungen als Funktion der Zeit für Stack F' 2018-07

3.1.2.3 Integrierter Modul und Systemtechnik

Komponentenmodellierung für das 20 kW System

Um das Systemverhalten der Kombination aus Luftvorwärmer (LuVo), Reformer, Nachbrenner und Stack zu untersuchen, wurden zunächst alle einzelnen Anlagenkomponenten mit

CFD und FE modelliert. Die Modellierungsergebnisse wurden mit Messergebnissen aus den Einzelkomponententests validiert [3].

Auf dieser Basis wurde das Integrierte Modul als Modell erstellt und eine transiente, gekoppelte fluid-dynamische (CFD)/festkörper-mechanische (CSM) Modellierung in 3D durchgeführt, die mit Messergebnissen validiert wurde. Alle Komponenten werden in ihrer realen Geometrie dargestellt. Dieses 3D-Modell des integrierten Moduls mit allen Hochtemperatur-Systemkomponenten stellt einen Durchbruch bei der Modellierung im Bereich der SOFC dar und liefert detaillierte zeitabhängige Informationen über den Prozess und über kritische Stellen im Aufbau, die besonderen thermomechanischen Belastungen unterliegen (siehe Abb. 14).

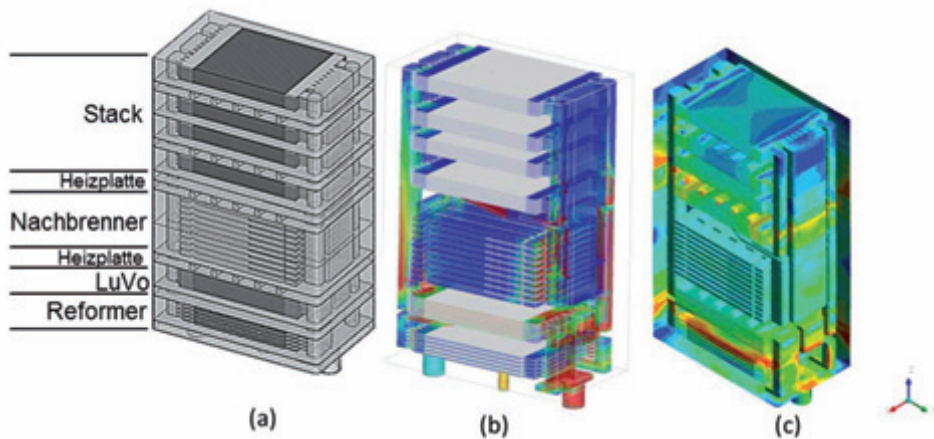


Abb. 14: 3-D Modell des Integrierten Moduls(a) mit Strömungsverteilung (b) und Spannungsverteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt beim Aufheizen

20 kW System

Die Inbetriebnahme der 20 kW-Anlage hatte sich wegen der oben beschriebenen Arbeiten zur Verbesserung der Stackfügetechnik verzögert. Basierend auf den guten Ergebnissen der Arbeiten zur Optimierung der Stackdichtigkeit konnten vier 5 kW Stacks aufgebaut und erfolgreich betrieben werden. Die Stacks bestehen aus jeweils 36 Ebenen mit Zellen $20 \times 20 \text{ cm}^2$. Alle lieferten bei der Abnahmemessung im Teststand eine Leistung zwischen 7,3 und 7,5 kW bei mittleren Zellspannungen zwischen 802 und 831 mV (gemessen mit Wasserstoff bei $0,7 \text{ A cm}^{-2}$ und 35 % Brenngasnutzung; siehe Abb. 15) und zeigten sehr hohe Leerlaufspannungen, was auf sehr gute interne Dichtigkeit schließen ließ. Dies bestätigte sich bei der nach Ausbau aus dem Teststand durchgeführten Dichtheitsmessung. Alle Stacks lagen mehr als eine Größenordnung unter der geforderten zulässigen Leckrate. Auf-

[3] Peksen, M.; Peters, R.; Blum, L.; Stolten, D.: Hierarchical 3D Multiphysics Modelling in the Design and Optimisation of SOFC System Components. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011), 4400-4408

grund dieser guten Ergebnisse wurden alle vier Stacks in die 20 kW-Anlage eingebaut (siehe Abb. 16).

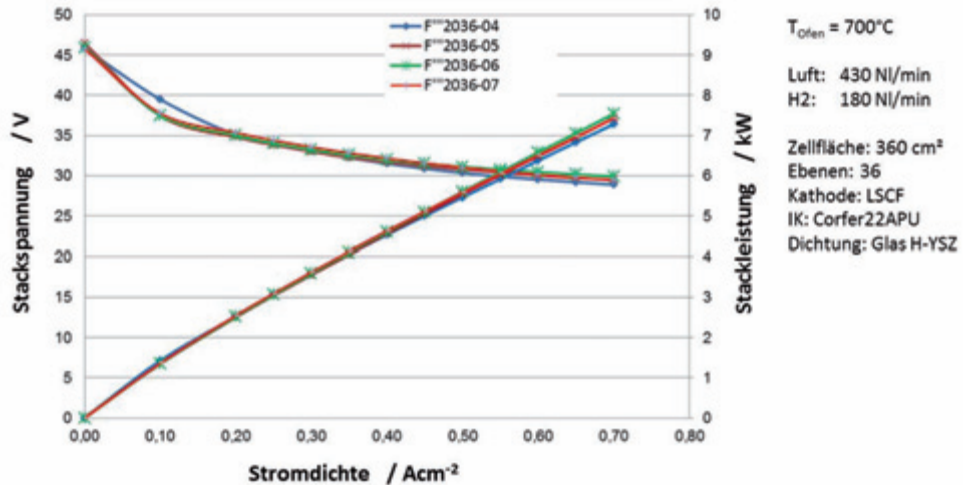


Abb. 15: Spannungs-/Leistungscharakteristiken der vier Stacks für die 20 kW-Anlage



Abb. 16: Aufbau 20 kW-Anlage mit Position der 5 kW Stacks

Im August 2012 konnte die Anlage erfolgreich in Betrieb genommen werden und nach einer Einfahrphase wurden von den Stacks 21,3 kW Leistung erzeugt (28,7 V = 0,79 V mittlere

Zellspannung @ 743 A = 0,515 A/cm²), von denen am Lastgerät 20,0 kW ankamen. Die Differenz wurde von der starkstromseitigen Verdrahtung (im Wesentlichen im heißen Bereich der Stacks) und an den Schutzdioden verbraucht. Letztere dienen dazu, im Leerlauf Ausgleichströme zwischen den Stacks zu verhindern. Im weiteren Verlauf der Versuche soll überprüft werden, ob auch ohne Dioden ein sicherer Betrieb möglich ist. Die während der Erhöhung der Stromdichte gemessenen Leistungen sind in Abb. 17 dargestellt.

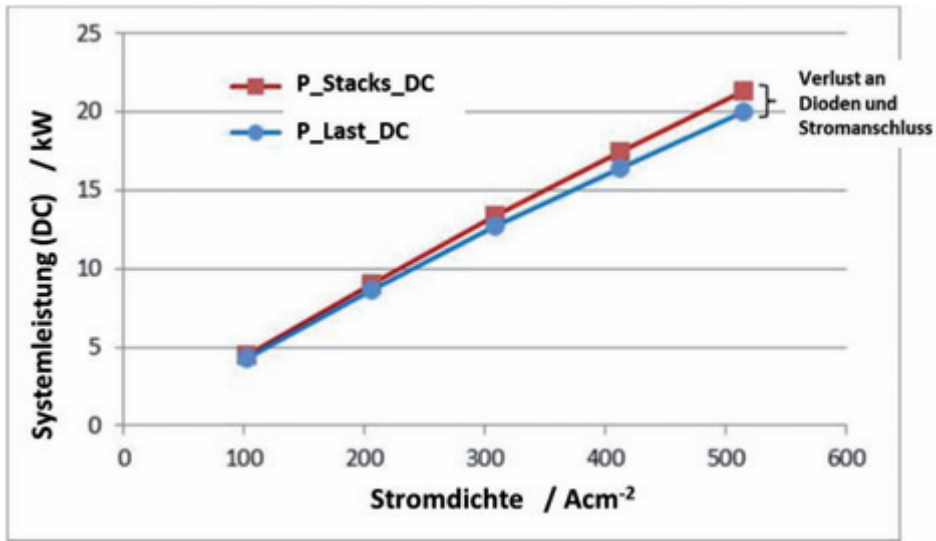


Abb. 17: Leistungscharakteristik der 20 kW-Anlage

Basierend auf diesen Ergebnissen, dem Leistungsverbrauch des Luftverdichters (Bedingungen bei 20 kW: 2,3 kW bei 200 mbar Druckerhöhung und 167 kg/h Luftmassenstrom), einem angenommenen zusätzlichen Verbrauch der Anlage von 0,2 kW für die Mess-/Steuer-/Regeltechnik und einem Inverterwirkungsgrad von 95 % wurde der elektrische Nettowirkungsgrad der Anlage bestimmt. Wie in Abb. 18 dargestellt, liegt der Nettowirkungsgrad bei ca. 43 % bei Nennlast und bei 46 bis 47 % bei 40 % Teillast (je nachdem ob die Dioden berücksichtigt werden oder nicht).

Die Anlage wurde ca. 500 Stunden bei 15 kW betrieben. Dann musste die Anlage abgeschaltet werden, nachdem eine Undichtigkeit am Modul 3 aufgetreten war. Nach dem Zerlegen des Moduls konnte die Ursache identifiziert werden: eine elektrische Heizplatte zwischen Nachbrenner und Luftvorwärmer hatte sich aufgrund zu hoher thermomechanischer Spannungen verzogen, wodurch die Flachdichtung zwischen Heizplatte und Nachbrenner entlastet wurde, was zur Leckage von Brenngas und heißer Kathodenluft nach außen führte. Eine anschließende Messung der Stackdichtigkeit zeigte eine unzulässig hohe interne Leckage an Stack 3, die wahrscheinlich durch den Thermozyklus entstanden war, da im Betrieb an dem Modul keine Auffälligkeit zu beobachten gewesen war. Da kurzfristig kein Ersatzstack verfügbar war, wurde das System mit zwei Modulen wieder in Betrieb genommen, um weiter Betriebserfahrung zu sammeln.

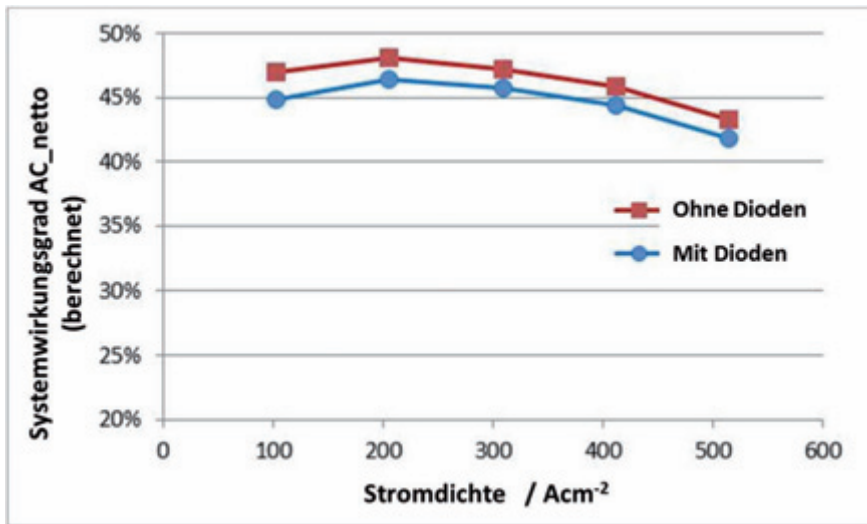


Abb. 18: Elektrischer Nettowirkungsgrad der 20 kW-Anlage als Funktion der Stromdichte

Wie die Langzeitkurve in Abb. 19 zeigt, hatte sich bereits in der ersten Betriebsphase eine sehr hohe Alterung angekündigt. Dies setzte sich nach einer kurzen stabilen Phase von ca. 300 Stunden nach Wiederinbetriebnahme fort. Erste Untersuchungen deuten darauf hin, dass geringe Mengen an H_2S (< 1 ppm), die vom Entschwefelungsgranulat nicht entfernt wurden, hierfür die Ursache sind. Die Untersuchungen werden fortgeführt.

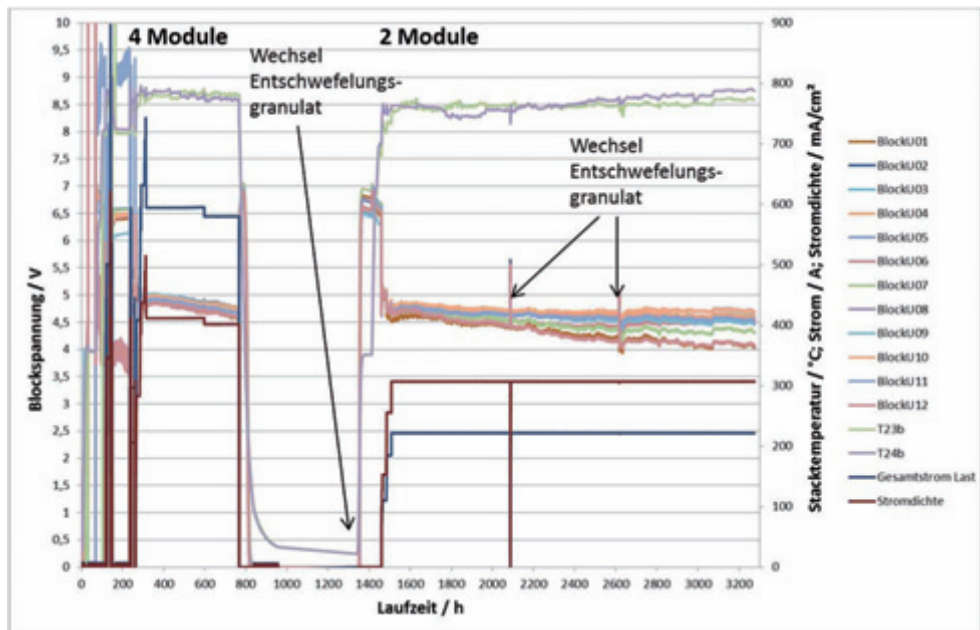


Abb. 19: Betriebsdaten der 20 kW-Anlage als Funktion der Betriebszeit

3.1.2.4 Analyse verschiedener Systemverschaltungen

Von Brennstoffzellensystemen wird allgemein ein hoher elektrischer Wirkungsgrad erwartet. Allerdings unterscheiden sich die Ergebnisse, die bislang mit Versuchsanlagen erzielt wurden, deutlich, vor allem zwischen verschiedenen Brennstoffzellentypen, die alle mit Erdgas betrieben werden. Die diesem Verhalten zugrunde liegenden Ursachen wurden untersucht und beschrieben und das realistische Potential für verschiedene Brennstoffzellensysteme herausgearbeitet. Zu diesem Zweck wurden mehrere Systemkonzepte für PEFC, PAFC und SOFC erarbeitet und analysiert.

Die durchgeführten Energiebilanzierungen für acht verschiedene Anlagenkonzepte (drei für PEFC, zwei für PAFC und drei für SOFC) machten deutlich, dass aufgrund der externen Reformierung von Erdgas und der dafür erforderlichen Beheizung, PEFC und PAFC-Systeme bei der Brenngasnutzung auf 67 % bzw. auf 70 % begrenzt sind. Durch die Möglichkeit der internen Reformierung und damit der Beheizung der Reformierung durch Abwärme der elektrochemischen Reaktion in der Zelle können Hochtemperaturbrennstoffzellen (MCFC und SOFC) eine Brenngasnutzung von wenigstens 80 % erreichen. Bei der SOFC können sogar bis 90 % erreicht werden, wenn eine Rezyklierung des Anodenabgases zum Einsatz kommt.

In Verbindung mit der bei PEFC, PAFC und tubularer SOFC um ca. 100 mV niedrigeren Zellspannung (700 statt 800 mV) als bei MCFC und planarer SOFC erreicht die PEFC nur etwa 38 % elektrischen Nettowirkungsgrad, die PAFC 42 % und die tubulare SOFC 54 %. Letztere liegt damit vergleichbar zur MCFC, die zwar bei höherer Zellspannung betrieben wird, allerdings nur eine geringere Brenngasnutzung erreicht, da eine Anodenabgasrezyklierung nur schwer realisierbar ist. Der höchste elektrische Nettowirkungsgrad von 63 % kann mit der planaren SOFC erreicht werden, da diese Brennstoffzelle hohe Brenngasnutzung bei gleichzeitig hoher Zellspannung erlaubt. Die Ergebnisse wurden in [4], veröffentlicht.

3.1.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. L. Blum	6709 l.blum@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Verfahrenstechnik Brennstoffzelle
A. Al-Masri	3774 a.al-masri@fz-juelich.de	Simulation von SOFC-Stacks, CFD und FEM
R. Deja	5291 r.deja@fz-juelich.de	Anlagensimulation, Entwicklung und Test von SOFC-Anlagenkomponenten
Dr. Q. Fang	1573 q.fang@fz-juelich.de	Elektrochemie, Test von SOFC-Stacks und Analyse Versuchsergebnisse

[4] Blum, L.; Deja, R.; Peters, Ro.; Stolten, D.: Comparison of efficiencies of low, mean and high temperature fuel cell systems. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011), 11056 - 11067

I. Hoven	4053 i.hoven@fz-juelich.de	Elektrotechnik, Messdatenerfassung und Anlagensteuerung
Fr. A. Kind	3850 a.kind@fz-juelich.de	Software Entwicklung, Modellierung
Dr. V.N. Nguyen	8393 v.n.nguyen@fz-juelich.de	Chemische Verfahrenstechnik; Entwicklung und Test von SOFC-Anlagenkomponenten
Fr. U. Packbier	5170 u.packbier@fz-juelich.de	Test von SOFC-Stacks und Versuchsauswertung
Dr. M. Peksen	8732 m.peksen@fz-juelich.de	Simulation von SOFC-Stacks und Hochtemperatur-Anlagenkomponenten, CFD und FEM
Ro. Peters	4664 ro.peters@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe Systemtechnik SOFC, Komponentenentwicklung, Anlagenauslegung, Anlagenbau und –test

3.1.4 Wichtige Veröffentlichungen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Blum L.; Groß, S.M.; Malzbender, J.; Pabst, U.; Peksen, M.; Peters, R.; Vinke I.C.

Investigation of solid oxide fuel cell sealing behavior under stack relevant conditions at Forschungszentrum Jülich

Journal of Power Sources 196 (2011) 7175-7181

Peksen, M.

A coupled 3D thermofluid–thermomechanical analysis of a planar type production scale SOFC stack

International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 18 (2011) 11914-11928

Peksen, M.; Peters, R.; Blum, L.; Stolten, D.

Hierarchical 3D Multiphysics Modelling in the Design and Optimisation of SOFC System Components

International Journal of Hydrogen Energy 36 (7) (2011) 4400-4408

Peksen, M.; Peters, Ro.; Blum, L.; Stolten, D.

3D Coupled CFD/FEM Modelling and Experimental Validation of a Planar Type Pre-heater used in SOFC Technologies

Hydrogen Energy 36 (2011) 11, 6851 – 6861

Blum, L.; Deja, R.; Peters, Ro.; Stolten, D.

Comparison of efficiencies of low, mean and high temperature fuel cell systems

International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 17, 11056 – 11067

Groß, B.; Blum, L.; Haart, de L.G.J.; Dengel, A.

Development of a Solid Oxide Fuel Cell for the utilization of coal mine gas

Journal of Power Sources 196 (2011) 12, 5309 – 5316

Peters, R.; Deja, R.; Blum, L.; Pennanen, J.; Kiviaho, J.; Hakala T.

System Analysis of Anode Recycling Concepts

Proceedings of the 10th European SOFC Forum 2012, 26 – 29 June 2012, Lucerne, Switzerland, Paper A1308

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Ro. Peters	1.2503	Festoxid-Brennstoffzellen-System sowie Verfahren zum Betreiben eines solchen
Dr. M. Peksen	1.2474	Brennstoffzellenmodul

3.2 Brenngaserzeugung und Systeme

3.2.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Die Verfügbarkeit von Wasserstoff bildet die Grundlage für den Einsatz von Brennstoffzellen in mobilen und stationären Anwendungen. Zurzeit existiert allerdings noch keine Infrastruktur für den zukünftigen Energieträger Wasserstoff. Deshalb besteht die Notwendigkeit Wasserstoff aus gut verfügbaren Energieträgern zu gewinnen. Für stationäre Anwendungen bieten sich Erdgas und Heizöl an, im mobilen Bereich sind Benzin, Kerosin und Diesel zu nennen. Die genannten Energieträger werden derzeit zumeist aus dem fossilen Primärenergieträger Rohöl hergestellt. Langfristig lässt sich ein Teil der heute benötigten flüssigen Energieträger aus Biomasse herstellen.

Im IEK-3 sind die Arbeiten auf dem Gebiet der Brenngaserzeugung auf die Reformierung von Mitteldestillaten, die Entschwefelung von Kerosin, und die Systementwicklung für die Bordstromversorgung in Kombination mit der HT-PEFC fokussiert. Die Reformerentwicklung wird aber auch für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC durchgeführt. Alle Arbeitsbereiche werden durch ein entsprechendes Modelling unterstützt. Wichtige Werkzeuge sind CFD-Simulationen auf dem Jülicher Supercomputer JUROPA und Systemsimulationen mit dem Programm Simulink zur Optimierung des dynamischen Verhaltens bei Lastwechseln und für die Anfahrstrategie.

3.2.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.2.2.1 Entschwefelung

Am IEK-3 wird seit 2005 an der Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen gearbeitet. Der Fokus liegt dabei auf der Entschwefelung von Kerosin und Heizöl EL mit maximalen Gehalten an schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen von 3.000 ppm und 2.000 ppm. Kerosinqualitäten, die in Europa und in U.S.A. in der Infrastruktur vorhanden sind, enthalten Schwefel in Massenanteilen kleiner als 500 ppmw. Nach einer theoretischen Analyse und Auswahl der Verfahren, die für die dezentrale Entschwefelung in Brennstoffzellensystemen grundsätzlich geeignet sind, wurden die einzelnen Verfahren zunächst im Labormaßstab untersucht. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse haben sich zwei Verfahrenswege als besonders erfolgreich herausgestellt. Die hydrierende Entschwefelung mit vorgesättigtem Wasserstoff in der flüssigen Phase ist der einzige Prozess, der kurzfristig das Potential zur technischen Umsetzung hat. Mittel- bis langfristig können aber auch Kombinationen aus Membranen und Adsorbentien eine wichtige Rolle bei der Entschwefelung spielen. Hierzu ist aber weiterer Forschungsbedarf nötig.

Im Hinblick auf die Entschwefelungsleistung wurden die Verfahren Pervaporation, Adsorption und hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger durch eine spezifische Methodik untersucht.

- Die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger ermöglichte eine 99 %-ige Entschwefelung des Kerosinkraftstoffs Jet A-1 von 813 ppmw auf 8,1 ppmw bei einer Betriebstemperatur von 390 °C. Dazu musste ein Stickstoffstrom von 100 l/h eingesetzt werden, um den im Flüssigkraftstoff gelösten Schwefelwasserstoff zu entfernen.
- Mit einer Polymermembran ergab sich eine Schwefelabreicherung von bis zu 72 % für den Kerosinkraftstoff Jet A-1 mit 712 ppmw S. Dabei wurde der Feedstrom bei

einer Temperatur von 90 °C in eine schwefelangereicherte Retentatfraktion und einen schwefelarmen Permeatstrom mit einem transmembranen Fluss von 3,88 kg/(m² • h) getrennt.

- Ein Al₂O₃-basiertes Adsorbens ist geeignet für die Entschwefelung von Kerosinkraftstoff Jet A-1 und dessen leichten Fraktionen. Bei einer Adsorptionstemperatur von 100 °C ergab sich mit einer leichten Fraktion von Jet A-1 mit 409 ppmw S eine optimale Entschwefelungskapazität von 2,56 mg S/g-Ads, wobei das Adsorbens im Luftstrom bei einer Temperatur von 500 °C bis zu 3 h regeneriert werden sollte.

Anhand der experimentellen Ergebnisse wurde eine Verfahrensanalyse und Auslegung der Entschwefelungsprozesse für eine Brennstoffzellen-APU mit einer elektrischen Leistung von 5 kW durchgeführt. Dabei wurden die technische Umsetzbarkeit und das Anwendungspotenzial der Prozesse im Hinblick auf die Verminderung des APU-Wirkungsgrads, die Baugröße und die Lebensdauer bewertet (siehe Tab. 6).

			1 stufige Perv. Ads.	2 stufige + Perv. + Ads.	HDS mit Vorsättiger
Feed	Fluss	kg/h	5,1	10,1	1,35
	S-Gehalt	ppmw	3.000	3.000	3.000
Produkt	Fluss	kg/h	1,35	1,35	1,35
	S-Gehalt	ppmw	10	10	19
Verminderung des Wirkungsgrads		%-Punkte	1,23	0,68	0,98
Baugröße		l	26	18	8,7
Lebensdauer		h	555	93	2.000

Tab. 6: Bewertung der untersuchten Entschwefelungsprozesse im Hinblick auf die betrachteten Zielgrößen. Die Verminderung des Wirkungsgrads bezieht sich auf den Wirkungsgrad des gesamten APU-Systems

Aus der Verfahrensanalyse lässt sich ableiten, dass die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger für die Zielanwendung am effizientesten ist. Die Vorteile dieses Prozesses sind die lange Dauerhaltbarkeit von 2.000 h und die minimale Baugröße von 8,7 l, wobei die Entschwefelung mit diesem Verfahren zu einer Verminderung des APU-Wirkungsgrades um 0,96 Prozentpunkte führt. Um den Prozess kurz-/mittelfristig technisch umsetzen zu können, sind folgende Arbeiten notwendig:

- Um die Baugröße des HDS-Prozesses weiter auf ein Niveau von 6 l zu reduzieren, sind neue Entwicklungen der Vorsättigungstechnik sowie eine Verbesserung der Stripperauslegung zur H₂S-Abtrennung zu verfolgen. Darüber hinaus muss die Langzeitstabilität des HDS-Prozesses durch einen Dauerversuch mit Kerosinkraftstoff Jet A-1 über 2.000 h mit einer Pilotanlage demonstriert werden.
- Eine weitere Optimierung des HDS-Verfahrens in Bezug auf die Reaktorauslegung sowie den Einsatz von alternativen HDS-Katalysatoren ist erforderlich. Vor allem muss die Entschwefelung von Kerosinkraftstoffen mit der maximal zulässigen Schwe-

felkonzentration von 3.000 ppmw weiter untersucht bzw. verbessert werden, so dass der Schwefelgehalt im Produkt von derzeit bis zu 19 ppmw auf den Zielwert von 10 ppmw reduziert werden kann.

- Darüber hinaus sind weitere Untersuchungen erforderlich, um den Einfluss von unterschiedlichen Farbstoffen und Additiven in Heizölen auf die Dauerhaltbarkeit des eingesetzten Katalysators näher zu bestimmen.

Der Kombinationsprozess aus der zweistufigen Pervaporation und der Adsorption ermöglicht die Entschwefelung mit sehr niedriger Wirkungsgradeinbuße bei geringem Betriebsdruck. Unter der Annahme, dass die Wärmezufuhr vom Brennstoffzellensystem gewährleistet werden kann, verringert sich der gesamte Systemwirkungsgrad der APU nur um 0,68 Prozentpunkte beim Betrieb der zweistufigen Pervaporation in Verbindung mit einer Adsorption. Daher sollte der Kombinationsprozess als eine langfristige Alternative weiter erforscht werden.

Da die Pervaporation und die Adsorption großtechnisch in verschiedenen Anwendungsfällen eingesetzt werden und deren Prozessauslegung zur Entschwefelung einfach umsetzbar ist, wird der Prozess beim Einsatz besser geeigneter Membranen und Adsorbentien konkurrenzfähig. Einerseits ist eine minimale Adsorptionskapazität von 5,14 mg S/g-Ads erforderlich, um die Baugröße des Kombinationsprozesses von 18,2 l auf 9,1 l zu verringern. Andererseits muss eine Langzeitstabilität des Membranmaterials von mehr als 1.000 h mit einem durchschnittlichen Permeatfluss von 0,5 kg/(m² · h) erreicht werden.

3.2.2.2 Komponentenentwicklung

Im IEK-3 wurden in den vergangenen Jahren Reformer für Mitteldestillate und für synthetische Kraftstoffe aus Biomasse entwickelt, die in Abb. 20 zu sehen sind. Die gezeigten Reformer sind in der Lage, unter anderem aus konventionellen Dieselmotorkraftstoffen Wasserstoffmengen zu produzieren, die für Brennstoffzellenleistungen zwischen 3 kW_{el} und 50 kW_{el} ausreichen. Bevorzugtes Verfahren ist dabei die sogenannte autotherme Reformierung. Alle Apparate verfügen über eine Kaltstartvorrichtung, eine interne Dampferzeugung und eine Vorrichtung zur Auskoppelung der bei der Reformierung anfallenden Prozesswärme. Autotherme Reformer produzieren neben Wasserstoff auch höhere Anteile an Kohlenmonoxid mit 7 – 10 % (Vol.).



Abb. 20: Autotherme Reformer, die in den Jahren 2011 – 2012 im IEK-3 gefertigt oder getestet wurden. Von links: Typ 13, EU-Projekt FCGEN, 13 kW_{th}; Typ 8B, 13 kW_{th}; Typ AH1, NRW-Projekt ADELHEID, – baugleich mit Typ 9.1, 18 kW_{th}, Typ 9.2, 28 kW_{th} und Typ 10, 140 kW_{th} letztere beide LuFo IV-Projekt BRINKS des BmWi

Um die beschriebenen Anforderungen an die Strömungs- und Temperaturverhältnisse im Inneren der Mischkammer des Reformers besser verstehen und vorhersagen zu können, werden in Jülich **Computational Fluid Dynamics**-Modellierungen durchgeführt. Sie haben zum Ziel, in Abhängigkeit von gegebenen Reaktionsbedingungen wie z.B. den Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten der Medien Luft, Wasserdampf und Dieselmotorkraftstoff und dem Sprühbild der Düse möglichst genaue Angaben zu liefern, welche Temperaturen sich in der Mischkammer einstellen werden und in welchen lokalen Zonen der Kraftstoff verdampft wird. In den Jahren 2010 – 2011 wurden die bestehenden Modelle erheblich erweitert, um auch den internen Wärmeaustausch analysieren zu können. Hierzu sind die chemischen Reaktionen als Wärmequelle in vereinfachter Form modelliert worden. Des Weiteren können die zu erwartenden Druckverluste im gesamten Apparat abgeschätzt werden. Die Wasserverdampfung und –überhitzung erfolgt aufgeteilt auf Katalytbrenner und Reformer. Die Modellierung der autothermen Reformer vom Typ 11 und 12 berücksichtigt dies bereits. Abb. 21 zeigt das dreidimensional simulierte Temperaturprofil und die Tropfenverteilung im ATR 12 mit Drahtgestrick im Nassdampf-Ringspalt bei 120 % Last. Das CFD basierte Vorgehen bei der Reaktorauslegung wurde auch auf die katalytische Verbrennung und die Shiftreaktion übertragen.

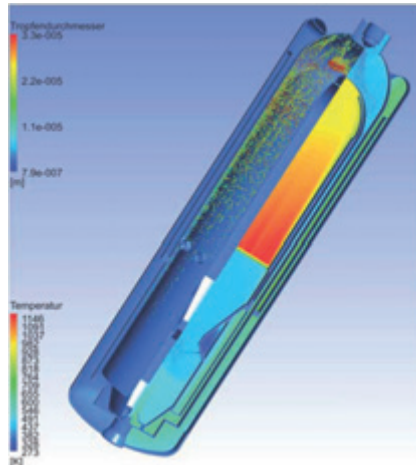


Abb. 21: Dreidimensional simuliertes Temperaturprofil und Tropfenverteilung im ATR 12 mit Drahtgestrick im Nassdampf-Ringspalt bei 120 % Last

Im sogenannten Wassergas-Shiftreaktor (WGS) wird Kohlenmonoxid mit Wasser in Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt. Es wird eine Abreicherung der Konzentration an Kohlenmonoxid auf 1 % (Vol) erreicht. Der Wasserstoffgehalt steigt um ca. 6 – 9 % (Vol). Abb. 22 zeigt die in den letzten Jahren entwickelten und getesteten Shiftreaktoren im 5 – 50 kW_{el}-Maßstab.



Abb. 22: Shiftreaktoren, die in den Jahren 2011 – 2012 im IEK-3 gefertigt oder getestet wurden. Von links: WGS Typ 3, 13 kW_{th}; WGS Typ 4, 28 kW_{th}; WGS Typ 5, 140 kW_{th} letztere beide LuFo IV-Projekt BRINKS des BmWi

Die Brennstoffzelle nutzt den Wasserstoff im Produktgas der Brenngaserzeugung – meist als Reformat bezeichnet – zu 80 – 85 %. Restlicher Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan, welches in geringen Mengen bei der Reformierung entsteht, werden in einem Katalytbrenner emissionsarm verbrannt. Die anfallende Reaktionswärme wird zusammen mit der Wärme, die bei der Abkühlung des Reformats auf 400 °C – die Eintrittstemperatur in den Shiftreaktor – frei wird, zur Dampferzeugung für den Reformer genutzt. Abb. 23 zeigt die in den letzten Jahren entwickelten und getesteten Shiftreaktoren im 5 – 10 kW_{el}-Maßstab.



Abb. 23: Katalytbrenner, die in den Jahren 2011 – 2012 im IEK-3 gefertigt oder getestet wurden. Von links: CAB Typ 4, 4-5 kW_{el}; CAB Typ 2, 5 kW_{el}; CAB Typ 3, 10 kW_{el}, LuFo IV-Projekt BRINKS des BmWi

Alle Reaktortypen wurden bereits 2010 auf eine thermische Leistung des Reformers von 28 kW_{th} – entspricht einer Brennstoffzellen-Leistungsklasse von ca. 10 kW_{el} – hochskaliert.

Mit den Reaktortypen ATR 9.2, WGS 4 und CAB 3 können somit Brenngaserzeugungssysteme als Package im 10 kW_{el}-Maßstab erstellt werden.

3.2.2.3 Systementwicklung

Die Aktivitäten im Bereich der Systementwicklung beinhalten Systeme zur Brenngaserzeugung sowie komplette Brennstoffzellensysteme mit Reformierung. Aktuell liegt der Schwerpunkt der Systementwicklung auf der Wasserstoffbereitstellung für Brennstoffzellen vom Typ HT-PEFC. In den folgenden Abschnitten werden die aktuellen Entwicklungen dargestellt.

Brenngaserzeugungssysteme unter Verwendung von Diesel und Kerosin

Brenngaserzeugungssysteme, die mit Diesel oder Kerosin betrieben werden, bestehen aus den Kernkomponenten ATR, WGS und CAB. Zusätzliche Komponenten sind zwei elektrische Heizpatronen und zwei Wärmeaustauscher. Diese Komponenten werden am IEK-3 in Form von kompakten Packages miteinander verschaltet. Abb. 24 zeigt das Konstruktionsmodell für das Package in der 14 kW_{th} Leistungsklasse sowie das aufgebaute System mit den Kernkomponenten ATR 9.1, WGS 3 und CAB 2.3.

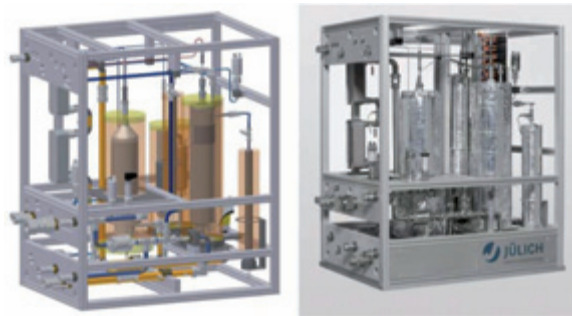


Abb. 24: Konstruktionsmodel (links) und Aufbau (rechts) von Package 1

Der Packageaufbau kann mit Hilfe eines vereinfachten Fließbilds (Abb. 25) erläutert werden. Der autotherme Reformer (ATR) wird mit den Edukten Kerosin oder Diesel, Luft und Wasserdampf betrieben. Ein Teil der Luft wird dem Reformer kalt zugeführt. Der Rest wird mit Wasser zusammengemischt und dient als Träger während der Verdampfung in den elektrischen Heizpatronen. Wasser für die Reformierung wird in der ersten elektrischen Heizpatrone (HP) verdampft und leicht überhitzt. Im integrierten Wärmetauscher des Reformers wird dann der Wasserdampf weiter überhitzt. Die zweite Heizpatrone wird nur im Startbetrieb benutzt. Nach der autothermen Reformierung wird das Reformat bereits im integrierten Wärmetauscher des Reformers heruntergekühlt. Das Reformat wird anschließend der Hochtemperatur-Shiftstufe (HTS) des Wasser-Gas-Shiftreaktors (WGS) zugeführt. Nach der exothermen Shiftreaktion in der HTS wird dem Reformat Wasser zugemischt. Dies kühlt das Reformat auf eine für die Niedertemperatur-Shiftstufe (NTS) günstige Eintrittstemperatur herunter. Das Reformat wird nach der exothermen Shiftreaktion in der NTS weiter heruntergekühlt. In Package 1 übernehmen zwei Wärmeaustauscher, die als Kaskade verschaltet sind, diese Aufgabe. Um systemtechnische Aspekte untersuchen zu können, wird hierbei Kathodenluft als Kühlmedium eingesetzt. Damit wird die Verschaltung im Gesamtsystem nachgebildet. Nach der Kühlung wird

das Reformat in zwei Ströme aufgeteilt. Der kleinere Teilstrom wird im Katalytbrenner verbrannt. Der größere Teilstrom verlässt das Package und wird zum Abgas-Nachbehandlungsmodul (ANB) weitergeführt.

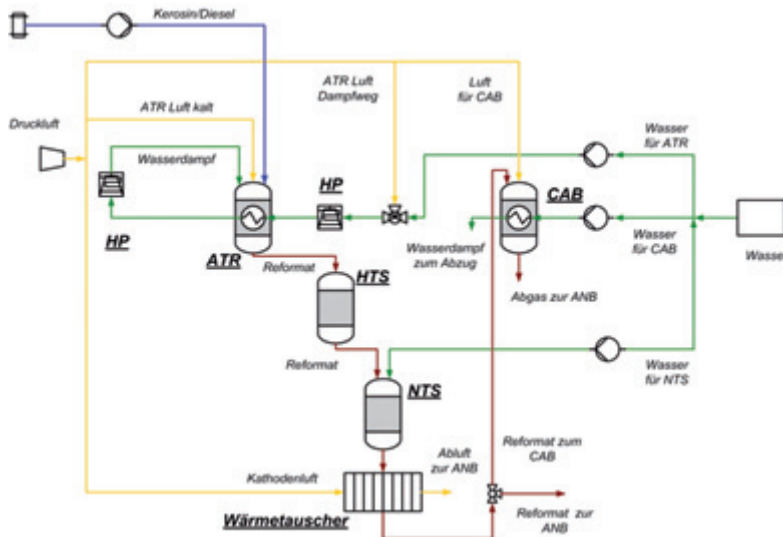


Abb. 25: Vereinfachtes Fließbild von einem Brenngaserzeugungssystem im Packagebetrieb

Der Katalytbrenner erhält damit kein Anodenrestgas wie im Gesamtsystembetrieb, sondern Reformat als Edukt. Dies liegt darin begründet, dass das Package 1 keine Brennstoffzelle enthält. Die Wärmeerzeugung und Rückgewinnung im Katalytbrenner wird dadurch realisiert, dass statt Anodenrestgas Reformat verbrannt wird. Analog zum Systembetrieb wird ein Teil des Wassers zur Reformierung im Wärmetauscher des Katalytbrenners verdampft. Dieser Teilstrom wird aber nicht wie im Systembetrieb zum Reformer weitergeführt. Der Grund hierfür ist, dass der Katalytbrenner CAB 2.3 nicht als Druckgerät konstruiert worden ist. Dies limitiert den maximal erlaubten Druck des Wasserdampfs am Austritt des integrierten Wärmetauschers. Das resultierende Druckniveau reicht nicht aus, die Druckverluste in den weiteren Systemteilen zu überwinden. Aus diesem Grund kann im Package 1 das Wasserverdampfungskonzept nur teilweise getestet werden. Der im Wärmetauscher des Katalytbrenners verdampfte Wasserdampf verlässt das System. Die Gesamtmenge an Wasser wird dem Reformer über den Dampfweg zugeführt. Im Gesamtsystem ist dies nur beim Anfahren der Fall.

Als weiterer Unterschied zum Gesamtsystembetrieb muss diese Wassermenge komplett verdampft werden, da es sonst nicht möglich sein wird, die elektrische Heizpatrone zu steuern. Im realen Systembetrieb dagegen liegt Wasserdampf am Eintritt in den Wärmetauscher des Reformers als Nassdampf vor. Die aktuelle Verschaltung des Packages verhindert es, die elektrischen Heizpatronen beim Normalbetrieb komplett auszuschalten. Dies ist wiederum darin begründet, dass die Wärmerückgewinnung im Katalytbrenner nur bedingt in das System integriert werden kann. Im Auslegungspunkt des Packages 1 sollen 17,5 % des Reformats mit einer Luftzahl von 2,35 im Katalytbrenner verbrannt werden. Dabei sollen 50 % des Wasserbedarfs für den Reformer im integrierten Wärmetauscher des Katalyt-

brenners verdampft und leicht überhitzt werden. Die Stoffströme für den Auslegungspunkt (1.350 g/h GTL-Kerosin) sind:

- Wasserzugabe NTS: 800 g/h,
- Reformatmenge nach WGS: 11.550 g/h,
- Reformatmenge zum CAB: 2.021 g/h,
- Wassermenge CAB: 1.624 g/h,
- Luft CAB: 5.360 g/h,
- Luft Stack: 18.080 l/h.

Im Rahmen der experimentellen Erprobung des Packages konnte die Reformatmenge nach dem WGS-Reaktor bestimmt und über eine Ventilsteuerung in zwei Ströme aufgeteilt werden. Die Menge des kleineren Teilstroms wurde ebenfalls bestimmt. Dieser Teilstrom wurde zum Katalytbrenner geleitet. Das Packagekonzept mit direkter Verschaltung der Reaktoren ATR und WGS und Verbrennung eines Teilstroms an Reformat im Katalytbrenner wurde erfolgreich getestet. Zudem konnte die Verdampfungsfunktion des Wärmeaustauschers des Katalytbrenners im Packagebetrieb validiert werden.

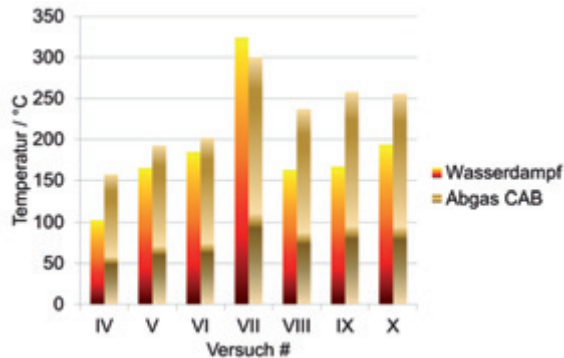


Abb. 26: Temperaturen am Austritt des integrierten Wärmeaustauschers im Katalytbrenner in den Versuchen mit Package 1

Abb. 26 zeigt die gemessenen Temperaturen für Wasserdampf und Abgas am Austritt des Katalytbrenners für die Versuche IV-X. Nur im Versuch IV konnte die eingespritzte Wassermenge nicht komplett verdampft werden. Die Wasserdampftemperatur lag bei ca. 100 °C. In allen anderen Versuchen konnte die Gesamtmenge an eingespritztem Wasserdampf komplett verdampft und leicht überhitzt werden. In den Versuchen V und VI mit ähnlichen Parametern betrug die Temperaturdifferenz zwischen Abgas und Wasserdampf 17 – 28 K. Im Versuch VII mit erhöhtem Reformatanteil im CAB wurden höhere Temperaturen im Wasserdampf als im Abgas gemessen. Dies wird dadurch begründet, dass wegen der Reaktorkonstruktion das Abgas nach dem Verdampferteil weiter heruntergekühlt wurde. Die Wärme wurde von den kalten Medien im Eingangsbereich des Reaktors aufgenommen. Aus diesem Grund kann die Effektivität des Verdampfers nicht genau beurteilt werden. Mit konstant bleibender Wassermenge im Vergleich zum Versuch VI stiegen die erzielten Temperaturen für beide Medien im Austritt des Wärmeaustauschers in Versuch VII. In den weiteren Versuchen (VIII bis X) konnte die Verdampfungsfunktion des Wärmeaustauschers des Katalytbrenners mit erhöhten Wassermengen getestet werden. In allen drei Versuchen konnte die komplette

grierten System S1 kann jedoch die gesamte Systemfunktionalität getestet werden. Um eine exakte Temperierung der Edukte vor dem Stack realisieren zu können, wurden zwei weitere Wärmeaustauscher hinter dem Kathodenluft/Reformat-Wärmeaustauscher eingebaut. Diese werden von Thermoöl durchströmt, das mit Hilfe des Temperiergeräts im Teststand als Hauptaufgabe die Stackkühlung im Normalbetrieb übernimmt. Beim Anfahren führt das Temperiergerät das Aufheizen der Stacks aus. Das Brenngaserzeugungssystem wird wie im Package 1 mit Hilfe von zwei elektrischen Heizpatronen aufgeheizt. Das System verfügt zusätzlich über einen Bypass-Strang. Durch eine Ventilsteuerung am Anodeneingang ist es möglich, das Reformat direkt zum Katalytbrenner zu leiten. Im stationären Betrieb des Systems wird ein Teil des Wassers zur Reformierung im Katalytbrenner verdampft und leicht überhitzt. Diese Wassermenge wird dann mit der restlichen, kalten Wassermenge für die Reformierung vermischt. Das Gemisch wird anschließend im integrierten Wärmeaustauscher des Reformers komplett verdampft und überhitzt. Die elektrischen Heizpatronen werden im stationären Betrieb nicht benutzt.

Das integrierte System S1 wurde erfolgreich in Betrieb genommen und getestet. Im Rahmen der ersten Versuche mit dem Kraftstoff GTL-Kerosin konnte das System mit allen Funktionen betrieben werden. Der Auslegungspunkt für alle Reaktoren sowie die Zielleistung von 5 kW_{el} wurden erreicht. Abb. 29 zeigt beispielhafte Ergebnisse aus dem Betrieb dieses Systems. Im dargestellten Versuch hat das System für eine Dauer von mehr als 24 h aus GTL-Kerosin Strom produziert. Der Reformer wurde mit einer Kerosinmenge von 1.674 g/h in Betrieb genommen und die Stacks wurden mit einer Stromdichte von 200 mA/cm² über Nacht betrieben. Unter diesen Bedingungen lieferte das System ca. 2,7 kW_e mit einer mittleren Zellspannung von 610 mV. Die Luftmenge zur Kathode betrug 21.000 NI/h. Der Reformer ATR 9.2 wurde bei einem molaren O₂/C Verhältnis von 0,47 und einem molaren H₂O/C Verhältnis von 1,9 betrieben. Zwischen den Shiftstufen wurden 1.000 g/h Wasser zugegeben. Die Stacks wurden mit Thermoöl bei einer Eingangstemperatur von 160 °C durchströmt. Nach ca. 1.315 min (Versuchszeit) wurde die Stromdichte in mehreren Schritten auf 450 mA/cm² erhöht.

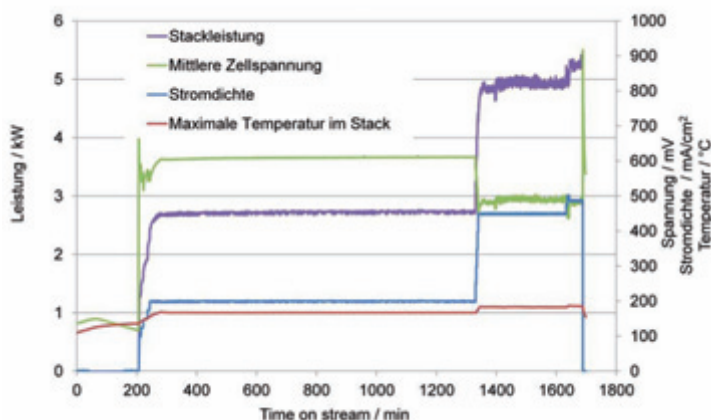


Abb. 29: Ergebnisse aus dem Systemtest mit dem integriertem System S1: Leistungsdaten der HT-PEFC-Stacks beim Betrieb mit GTL-Kerosin

Nach ca. 1.400 min wurde mit der Luftzugabe zum Katalytbrenner begonnen. Nach Beginn der katalytischen Verbrennung im CAB wurde der Reaktor mit kaltem Wasser gekühlt. Beispielsweise im Versuchsabschnitt zwischen 1.450 min und 1.530 min wurden 62 % des Reformierungswassers im Katalytbrenner verdampft und die restlichen 38 % des Wassers dem Reformer kalt zugegeben. Die Luftzahl im Katalytbrenner betrug 1,2 an diesem stationären Betriebspunkt. Die Stacks wurden mit einer Luftzahl von 2,1 und einem H₂-Nutzungsgrad von 78 % betrieben. Die HT-PEFC-Stacks produzierten eine elektrische Leistung von 4,95 kW bei einer mittleren Zellspannung von 492 mV und 450 mA/cm² Stromdichte. Im weiteren Versuchsverlauf wurden weitere Parameterkombinationen getestet. Es konnte gezeigt werden, dass im Katalytbrenner bis zu 75 % des Wasserbedarfs des Reformers verdampft und leicht überhitzt werden können. Die maximal erreichte Stackleistung lag bei 5,56 kW_{el} bei einer mittleren Zellspannung von 485 mV und einer Stromdichte von 487,5 mA/cm². Bei einer Stromdichte von 500 mA/cm² konnte eine Stackleistung von 4,96 kW mit einem H₂-Nutzungsgrad von 81,5 % und einer Luftzahl von 2 gemessen werden. Die mittlere Zellspannung lag bei diesem Versuchspunkt bei 445 mV.

3.2.1 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. Dr. R. Peters	4260 ra.peters@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Brenngaserzeugung und Systeme
Dr. J. Pasel	5140 j.pasel@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe Chemie der Brenngaserzeugung
Dr. R. C. Samsun	4616 r.c.samsun@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe Systemtechnik der Bordstromversorgung
A. Tschauder	4547 a.tschauder@fz-juelich.de	Reaktorentwicklung, Reformierung, Systemauslegung

3.2.2 Wichtige Veröffentlichungen, Dissertationen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Göll, S.; Samsun, R.C.; Peters, R.

Analysis and optimization of solid oxide fuel cell-based auxiliary power units using a generic zero-dimensional fuel cell model

Journal of Power Sources, 196 (2011) 9500-9509

Wang, Y., Geder, J., Schubert, J.M., Dahl, R. Pasel, J., Peters, R.

Optimization of adsorptive desulfurization process of jet fuels for application in fuel cell systems

Fuel Processing Technology, 95 (2012), 144-153

Pasel, J., Wang, Y., Hürter, S., Dahl, R., Peters, R., Schedler, U., Matuschewski, H.

Desulfurization of jet fuel by pervaporation

Journal of Membrane Science, 390-391 (2012), 12-22

Göll, S., Samsun, R. C., Peters, R.

Enhancing the Efficiency of SOFC-Based Auxiliary Power Units by Intermediate Methanation

Fuel Cells, 12, 3 (2012), 474-496

Samsun, R. C., Wiethage, C., Pasel, J., Janßen, H., Lehnert, W., Peters, R.

HT-PEFC systems operating with diesel and kerosene for APU application

Energy Procedia, 29 (2012), 541-551

Pasel, J.; Peters, R.

Desulfurization for Fuel-Cell Systems

Fuel Cell Science and Engineering: Materials Systems, Processes and Technologies, Eds. Stolten, D.; Emonts, B., Wiley-VCH, Weinheim, 2012, Vol. 2, ISBN: 978-3-527-33012-6, pp. 1011-1044

Peters, R.; Scharf, F.

Computational Fluid Dynamic Simulation Using Supercomputer Calculation Capacity

Fuel Cell Science and Engineering: Materials Systems, Processes and Technologies, Eds. Stolten, D.; Emonts, B., Wiley-VCH, Weinheim, 2012, Vol. 2, ISBN: 978-3-527-33012-6, pp. 703 - 732

Samsun, R.C.; Peters, R.

Methodologies for Fuel-Cell Process Engineering

Fuel Cell Science and Engineering: Materials Systems, Processes and Technologies, Eds. Stolten, D.; Emonts, B., Wiley-VCH, Weinheim, 2012, Vol. 1, ISBN: 978-3-527-33012-6, pp. 597 - 644

Dissertationen

Scharf, F.

Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems

Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 155, ISBN 978-3-89336-784-9, RWTH Aachen 2012

Wang, Y.

Tiefentschwefelung von Flugturbinenkraftstoffen für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen

Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 155, ISBN 978-3-89336-827-3, RWTH Aachen 2012

3.3 Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

3.3.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Nutzfahrzeuge, Baumaschinen, Schiffe und Flugzeuge werden weiterhin auch längerfristig mit Diesel beziehungsweise Kerosin angetrieben. Wesentliche Energieeinsparungen lassen sich bei zunehmender Elektrifizierung durch effizientere Stromerzeugung an Bord realisieren. Diese sogenannten Bordstromversorgungen (englisch: Auxiliary Power Unit, APU) müssen aus Sicht der Endanwender in praktikabler Weise mit dem bereits an Bord befindlichen Kraftstoff betrieben werden, was die Reformierung dieser so genannten Mitteldestillate erfordert. Hierbei bietet die Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC), die bei einer typischen Arbeitstemperatur von 160 – 180 °C in Kombination mit einer angepassten Reformertechnologie an Bord betrieben wird, die Möglichkeit, Strom effizient zu erzeugen, insbesondere auch in Stillstandszeiten des Antriebsaggregates.

Seit 2005 werden im IEK-3 Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Bereich der HT-PEFC durchgeführt. Die Arbeiten decken grundlagenelektrochemische Bereiche, Elektrodenentwicklung und Stackentwicklung ab. Im Bereich der Stackentwicklung konnte nachgewiesen werden, dass die Betriebsführung einen wesentlichen Einfluß auf die Lebensdauer von Stacks hat. Darüber hinaus wurden Stacks mit einer Leistung von 5 kW, betrieben mit synthetischem Reformat, demonstriert. Wesentliche Erkenntnisse zum Verständnis der Struktur-Wirkungsbeziehung innerhalb von Elektroden und kompletten MEAs zeigen einen Weg auf, diese Strukturen zu optimieren. Eine wesentliche Herausforderung der HT-PEFC Forschung ist das Verständnis der Sauerstoffreduktionsreaktion bzw. der Adsorption von Phosphorsäurespezies an den Platinkatalysatoren. Parallel hierzu wurden Modellierungs- und Simulationsarbeiten durchgeführt. Die analytische Modellierung liefert die Grundlage für die Modelle, welche in die CFD-Tools als User Defined Functions implementiert wird. Darüber hinaus erlauben die analytischen Modelle eine detaillierte Analyse von physikalischen Effekten auf das Betriebsverhalten der Einzelzellen. Zum Verständnis der Stofftransportphänomene in den porösen Gasdiffusionslagen wurden Lattice-Boltzmann Simulationen verstärkt eingesetzt. Neben der Verwendung von frei verfügbaren Open Source Codes wurde ein eigener Simulationscode entwickelt, verifiziert und verwendet.

3.3.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.3.2.1 HT-PEFC Stackentwicklung

Das aktuelle Stackdesign ist für APU-Anwendungen im kW-Bereich ausgelegt. Typische Anwendungen finden sich in Flugzeugen, Bahnen, Schiffen und LKWs. Wesentliche Charakteristika sind eine aktive Zellfläche von 320 cm², ein modularer Stackaufbau und die Integration von gekapselten, öldurchströmten Temperierzellen. Ein Stackmodul besteht aus 12 Einzelzellen und 5 Temperierzellen, wobei die äußeren Temperierzellen in den Modulendplatten enthalten sind. Simulationen und Vorversuche zeigten, dass bei Reformatbetrieb bis zu einer Stromdichte von 0,5 A/cm² die lokal maximal zulässige Temperatur von 180 °C eingehalten werden kann. Zwei Fullstacks mit insgesamt 70 Zellen wurden nach dem beschriebenen Konzept aufgebaut. Abb. 30 zeigt die Ergebnisse bei einer Öleintrittstemperatur von 160 °C. Im Wasserstoff/Luft-Betrieb wurde die angestrebte elektrische Leistung von 5 kW bereits bei einer mittleren Stromdichte von 0,4 A/cm² überschritten, die mittlere Zell-

spannung liegt bei 580 mV. Beim Betrieb mit synthetischem Reformat wurde bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ eine elektrische Leistung von 5,2 kW ermittelt. Die mittlere Zellspannung betrug 460 mV. Damit wurde das Entwicklungsziel erreicht.

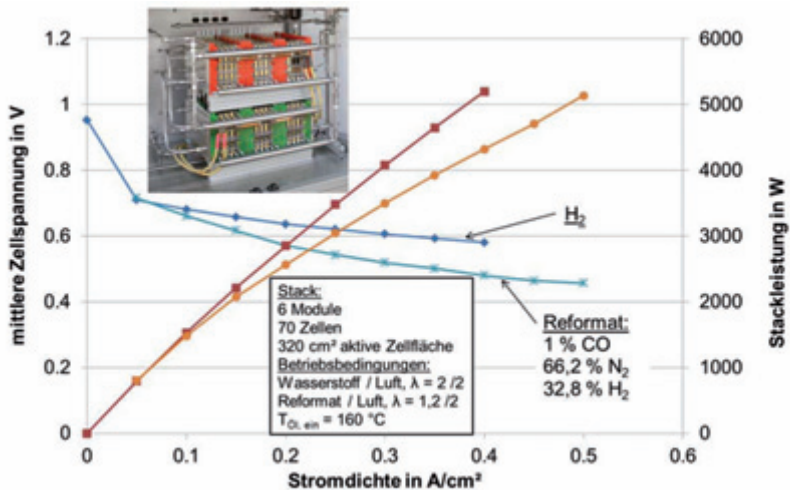


Abb. 30: Strom/Spannungs- sowie Strom/Leistungskennlinien von zwei gekoppelten HT-PEFC-Stacks im Wasserstoff- und Reformatbetrieb

Zur Ermittlung der Langzeitstabilität wurde ein Dauerversuch mit einem Stackmodul gestartet. Die Ödichtigkeit, ein wesentliches technisches Problem früherer Stackgenerationen, wurde erreicht. Die Degradation einzelner Zellen bis zu einer Abschaltgrenze von 0,2 V führte jedoch zu einer Beendigung des Tests. Die gesamte Testdauer betrug 3.400 h.

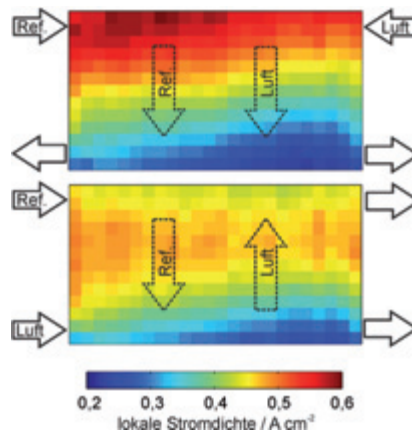


Abb. 31: Stromdichteverteilung, gemessen an 5-Zellen Shortstacks (synthetisches Reformat / Luft, $j = 0.4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{An/Ka}} = 2 / 2$, $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ °C}$, $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$)

Im Rahmen der Untersuchung des Betriebsverhaltens von HT-PEFC-Brennstoffzellenstapeln wurde die Stromdichteverteilung über der Zellfläche zwischen den Zellen Nr. 3 und 4 eines fünfzelligen Shortstacks in Abhängigkeit verschiedener Betriebszustände gemessen [5]. Dabei zeigt sich, dass dem Einfluss der Strömungsrichtung der Reaktanden auf das Betriebsverhalten im Falle der Versorgung des Zellstapels mit wasserstoffreichem Gas aus einem Brenngaserzeugungsmodul eine besondere Bedeutung zukommt. Abb. 31 zeigt die gemessene Stromdichteverteilung im Gegenstrom und im Gleichstrom. Im Gleichstrom nimmt die Stromdichte mit der Hauptströmungsrichtung von oben nach unten ab. Im Gegenstrom nimmt die Stromdichte zunächst zu und fällt dann ab. Der Unterschied zwischen minimaler und maximaler Stromdichte ist im Gegenstrombetrieb um 33 % geringer als im Gleichstrombetrieb, die Stromdichteverteilung ist somit homogener.

Der Grund für dieses Betriebsverhalten ist, dass die Konzentration und damit der Partialdruck der Reaktanden in den Flowfield-Kanälen im Strömungsverlauf über der Zellfläche abnehmen. Eine Abnahme des lokalen Partialdrucks führt zu einer Abnahme der lokalen Stromdichte, da die lokale Zelleistung vom Partialdruck der Reaktanden abhängt. Werden beide Gase im Gleichstrom geführt, addieren sich die Leistungsminderungen auf beiden Seiten, ein steiler Gradient der Stromdichteverteilung ist die Folge. Werden die Gase gegenläufig zugeführt, heben sich die Einflüsse der abnehmenden Gaskonzentrationen auf die Stromdichteverteilung teilweise gegenseitig auf. Das Ergebnis ist eine homogenere Stromdichteverteilung. Von großem Interesse für die Anwendung ist dabei, dass der Vergleich von Strom-Spannungs-Kennlinien im betrachteten Betriebsbereich bis $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ zeigt, dass die Homogenisierung der Stromdichteverteilung durch den Wechsel vom Gleich- zum Gegenstrombetrieb ohne negativen Einfluss auf die Zelleistung möglich ist. Die Arbeitshypothese, dass eine homogenere Stromdichteverteilung auch eine geringere Alterungsrate zur Folge hat, konnte durch zwei vergleichende Stacktests, in denen identisch aufgebaute HT-PEFC-Shortstacks bei gleichen Betriebsbedingungen einmal im Gleichstrom und einmal im Gegenstrom betrieben wurden, bestätigt werden. Im Betrieb eines HT-PEFC-Brennstoffzellenstapels mit Reformat ist es demnach zur Minimierung der Alterungsrate sinnvoll, die Strom

dichteverteilung über der Zellfläche durch eine gegenläufige Strömungsführung von Reformat und Luft zu homogenisieren.

Der Betriebstemperaturbereich einer HT-PEFC liegt zwischen 120°C und 180°C . Um den Stack auf mindestens 120°C aufzuwärmen und um ein Überschreiten der Grenztemperatur von 180°C zu vermeiden wird ein aktives Temperiersystem benötigt. In der anvisierten Leistungsklasse über 1 kW_e kommen sowohl lufttemperierte als auch flüssigtemperierte Stacks zum Einsatz. Für Stacks der Leistungsklasse über 5 kW_e ist eine Flüssigtemperierung im Vergleich zur Lufttemperierung vorteilhaft. Es hat sich gezeigt, dass Wärmeträgeröl zur Temperierung von HT-PEFC-Stacks sehr gut geeignet ist, da im gesamten Betriebstemperaturbereich kein Phasenwechsel auftritt. Darauf basierend wurden drei Temperierkonzepte entwickelt (s. Abb. 32). Die interne Temperierung jeder Zelle mit in den Bipolarplatten integrierten Wärmeträgerölkanälen (Konzept 1), die interne Temperierung jeder dritten Zelle mit gekapselten Kühlzellen (Konzept 2), sowie eine Heatpipe unterstützte externe Temperierung (Konzept 3).

[5] Lüke, L.; Janßen, H.; Kvesić, M.; Lehnert, W.; Stolten, D.: Performance Analysis of HT-PEFC Stacks. International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012), 9171–9181

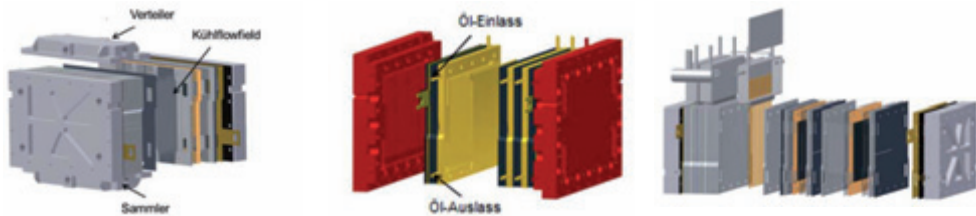


Abb. 32: CAD-Grafiken der drei Stackkonzepte (1: links, 2: Mitte, 3: rechts) mit Öltemperierung

Jedes Stackkonzept wurde hinsichtlich der Temperaturverteilung von Zelle zu Zelle sowie vertikal in der MEA Ebene experimentell untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass prinzipiell jedes Temperierkonzept geeignet ist um HT-PEFC-Stacks im Reformatbetrieb zu temperieren. Jedoch hat jede Methode Vor- und Nachteile. Konzept 1 lässt sich bis zu einer Stromdichte von 800 mA/cm^2 mit sehr geringen Temperaturgradienten ($<8 \text{ K}$) betreiben. Nachteilig sind mögliche Ölleckageprobleme und von damit ein sehr aufwändiges Dichtungskonzept. Konzept 2 weist im Gegensatz dazu keinerlei Dichtungsprobleme auf, da die gekapselten Kühlzellen schon bei der Fertigung abgedichtet werden. Nachteile dieses Konzeptes sind aber der eingeschränkte Betriebsbereich bis etwa 450 mA/cm^2 und der relative hohe Temperaturgradient von Zelle zu Zelle (17 K bei 750 mA/cm^2) [6]. Konzept drei hat den Vorteil, dass das Dichtungsproblem in unkritische Bereiche verlagert wird. Außerdem kann bei der externen Temperierung mit sehr großen Temperaturgradienten zwischen Stack- und Wärmeträgeröltemperatur ($>100 \text{ K}$ möglich) gearbeitet werden, was zu einer sehr effizienten Kühlung führt. Nachteilig bei Konzept 3 ist der ebenfalls eingeschränkte Betriebsbereich ($<450 \text{ mA/cm}^2$). Durch eine Regelung der Öleintrittsbedingungen ist jedoch auch ein größerer Betriebsbereich (500 mA/cm^2) zu erreichen.

3.3.2.2 Untersuchung der Rissstruktur von Elektroden in dynamisch betriebenen HT-PEFCs

Eines der Hauptziele der Entwicklung von HT-PEFCs ist die Steigerung der Brennstoffzellenleistung unter verschiedensten Betriebszuständen. Der Einfluss dieser wechselnden Betriebsbedingungen auf die Strukturen innerhalb der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) ist aber nur schwierig festzustellen. Die *in situ* Synchrotron Radiographie liefert jedoch eine nicht invasive Messmethode, mit der es möglich ist die Rissstrukturen innerhalb der Anode und der Kathode während des Brennstoffzellenbetriebs bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu visualisieren. Anhand der in *through-plane* Blickrichtung aufgezeichneten Synchrotron Radiogramme ist es möglich deutlich zwischen den Rissstrukturen in den Katalysatorschichten unterhalb des Steges und Kanäle des Flowfields einer dynamisch betriebenen HT-PEFC-Einzelzelle zu unterscheiden. In Abb. 33a) ist im oberen Bildbereich solch ein Radiogramm dargestellt: die rot umrandeten Bereiche zeigen die Katalysatorschichten unterhalb des Steges und die blau umrandeten Bereiche zeigen die Katalysatorschichten unterhalb des Kanals. Um die Rissstrukturen innerhalb der Elektrodenschichten während der un

[6] Supra, J.; Janßen, H.; Lehnert, W.; Stolten, D.: Temperature distribution in a liquid-cooled HT-PEFC stack, J. Hydrogen Energy 38 (2013), 1943 - 1951

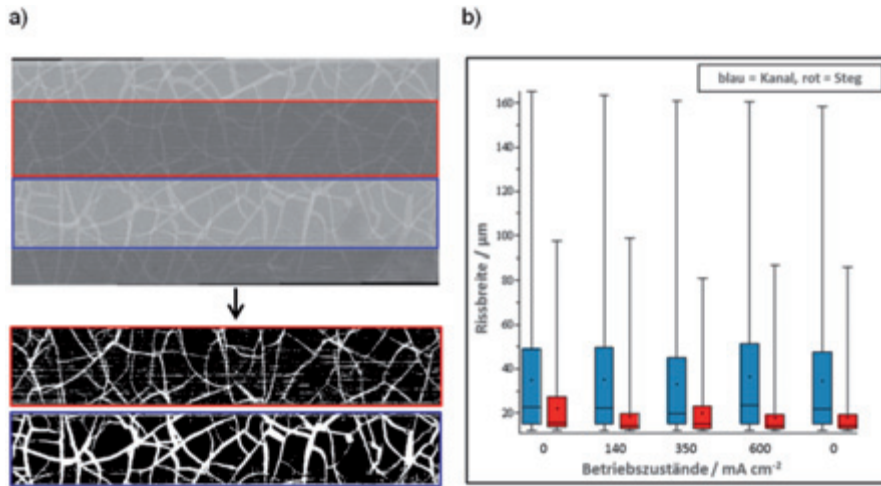


Abb. 33: a) Synchrotron Radiogramm und schwarz-weiß-Bilder einer HT-PEFC in through-plane Blickrichtung. b) Rissbreitenverteilung unter den Kanälen (blau) und unter den Stegen (rot) in Abhängigkeit der Betriebszustände

terschiedlichen Betriebszustände auswerten zu können wurde in der Abteilung HPB des IEK-3 ein Programm entwickelt mit Hilfe dessen es möglich ist neben der Rissbreite auch die Risslänge sowie die Form, den Umfang und die Lage von Katalysatorschollen zu bestimmen. Zur Bestimmung der Rissbreite in Katalysatorschichten bei unterschiedlichen Betriebszuständen mussten dafür die Synchrotron Radiogramme zunächst in schwarz-weiß-Bilder umgewandelt und in Kanal- und Stegbereiche unterteilt werden (Abb. 33a unten). Im Anschluss an die schwarz-weiß-Konvertierung konnte mit Hilfe des Rissanalyseprogramms die Rissbreite an unterschiedlichen Stellen der Katalysatorschicht bestimmt und eine Rissbreitenverteilung für die Kanal- und Stegbereiche in Abhängigkeit vom Betriebszustand aufgestellt werden. In Abb. 33b) sind die ermittelten Rissbreiten der Kanalbereiche (blau) und Stegbereiche (rot) in Abhängigkeit der Betriebszustände (OCV sowie drei unterschiedliche Stromdichten) dargestellt. Die Rissbreitenanalyse zeigt, dass die Risse unabhängig vom jeweiligen Betriebszustand unterhalb der Kanäle ca. doppelt so breit sind wie die Risse unterhalb der Stege. An einer Zuordnung der Rissbreiten zur Anoden- sowie Kathodenkatalysatorschicht wird zurzeit noch gearbeitet.

3.3.2.3 In situ Raman-Messungen an HTPeM-Brennstoffzellen

In HTPeM-Brennstoffzellen wird mit Phosphorsäure dotiertes Poly(2,5-benzimidazol) (ABPBI) aufgrund seiner hohen protonischen Leitfähigkeit vermehrt als Elektrolyt eingesetzt. Allerdings gibt es bisher nur wenige Studien über die chemischen Gleichgewichtszustände aller Spezies in der Membran als Funktion der Zusammensetzung des ternären Systems PBI - H₃PO₄ - H₂O unter Betriebsbedingungen. Um diese näher zu untersuchen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe für Flüssigphasen-Laserspektroskopie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf erste *in situ* Raman-Messungen an HT-PEM-Brennstoffzellen durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurde eine spezielle Brennstoffzelle entwickelt, die es ermöglicht, im Zellbetrieb gleichzeitig *in situ* Raman-Messungen am Elektrolyten und zeitabhängige Impedanzmessungen durchzuführen. Beim Umschalten der Zelle von offener Klemmspannung (OCV) auf verschiedene Stromdichten (140, 350 und 600 mA/cm²), werden Veränderungen im Raman-Spektrum des Elektrolyten beobachtet. Insbesondere die Intensität einiger Raman-Peaks verändert sich beim Lastwechsel. Die sich verändernden Peaks stammen von Vibrationsmoden verschiedener Phosphorsäurespezies, deren Konzentrationen durch den Lastwechsel und die damit einhergehende De-/Hydratisierung der Phosphorsäure beeinflusst werden. Durch den Vergleich mit Raman-Spektren von reiner Phosphorsäure und von mit Phosphorsäure dotierten Polymerelektrolyten werden die Raman-Peaks den Phosphorsäurespezies zugeordnet. So sieht man zum Beispiel mit steigender Last einen leichten Anstieg des Peaks bei einer Wellenzahl von 911 cm⁻¹, der den Vibrationen der 85 %-igen Phosphorsäure zugeschrieben wird. Bisher konnten jedoch noch nicht alle Peaks einer Phosphorsäurespezies zugeordnet werden.

In Zukunft sollen weitere *in situ* Raman-Messungen durchgeführt werden, um einen breiteren Wellenlängenbereich als bisher zu untersuchen. Gleichzeitig soll die Auflösung der Spektren mittels eines verbesserten Aufbaus erhöht werden. Diese Messungen werden dazu beitragen, den Gleichgewichtszustand des Elektrolyten zu erforschen und so die Lebensdauer der HT-PEM-Brennstoffzellen zu erhöhen.

3.3.2.4 Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Phosphorsäure und Phosphatspezies an Platin

Phosphorsäure und Phosphatspezies können an Platinoberflächen adsorbieren, wodurch elektrochemisch aktive Katalysatorflächen blockiert werden und somit die Sauerstoffreduktion an der Kathode gehemmt wird. Um diese Adsorption näher zu untersuchen wurden Messungen mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) gekoppelt mit elektrochemischen Methoden durchgeführt. Mithilfe dieser Methode können an einer hochreflektierenden Metalloberfläche potentialabhängig adsorbierte Spezies untersucht werden. Dieses ist aufgrund der Oberflächenauswahlregel möglich, welche die Absorption von unterschiedlich linear polarisierter Strahlung an einer Oberfläche vorhersagt. Das mittlere elektrische Feld (mean square electric field) an der Grenzfläche wird bei linear parallel polarisierter (p polarisierte) Strahlung durch konstruktive Interferenz verstärkt, wohingegen es bei linear senkrecht polarisierter (s polarisierte) Strahlung aufgrund destruktiver Interferenz in Richtung der Oberflächennormalen ausgelöscht wird. Daraus resultiert, dass an der Oberfläche adsorbierte Moleküle nur mit der p polarisierten Strahlung in Wechselwirkung treten, wodurch eine Unterscheidung zwischen Molekülen, die an der Oberfläche adsorbiert sind, und solchen in dem umgebenden Medium ermöglicht wird, da diese sowohl mit s als auch mit p polarisierter Strahlung wechselwirken.

Es wurden in jeder Polarisation Spektren im Bereich zwischen 200 mV und 1.000 mV aufgenommen. Hierbei wird die Veränderung an der Oberfläche bei jedem Probensignal im Vergleich zu einem Referenzsignal detektiert, welches bei 50 mV liegt, da hier keine Adsorption von Phosphatspezies zu erwarten ist. Die hierzu verwendete Potentialmodulationstechnik ist subtractively normalized interfacial fourier transform infrared spectroscopy (SNIFTIRS).

Anhand der Spektren ist bei 990 cm⁻¹ der Verbrauch von Phosphorsäure aus der Lösung anhand einer positiven Bande oberhalb 400 mV zu erkennen. Die korrespondierende negative

Bande der adsorbierten Phosphorsäure ist bei 1.037 cm^{-1} im Spektrum der p-polarisierten Strahlung zu finden. Ab 800 mV ist diese Bande jedoch nicht mehr zu erkennen. Außerdem sind zwei Banden bei 1.064 cm^{-1} und 1.137 cm^{-1} zu finden, die auf adsorbierte Hydrogenphosphatanionen schließen lassen können. Diese können durch Dissoziation an der Oberfläche bei erhöhtem Potential entstehen, wie es für Säurespezies typisch ist. Um diese Vorgänge näher zu untersuchen werden diese Messungen in kleineren Potentialschritten wiederholt. Diese Untersuchungen wurden außerdem bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt, wodurch die Konzentrationsabhängigkeit dieses Verhaltens untersucht werden konnte. In der Zukunft sind diese Messungen auch bei erhöhter Temperatur geplant.

3.3.2.5 Numerische Strömungssimulation

Eine wesentliche Aufgabe der Modellierung ist die Unterstützung des Designs und der Fehleranalyse von Brennstoffzellenstapeln (engl.: stack). Ein klassisches Werkzeug stellt dafür die numerische Strömungssimulation (engl.: *computational fluid dynamics*, CFD) dar. Im Rahmen einer Dissertation wurde ein flexibles CFD-Modell entwickelt und validiert, welches die Simulation von flüssig gekühlten Brennstoffzellenstapeln der kW-Klasse erlaubt [7, 8, 9].

In Abb. 34 ist ein Aufbau dargestellt, bei dem eine Kühlung nach jeweils 3 Brennstoffzellen erfolgt [6]. Bei dieser Art der Kühlung ist der interne Temperaturverlauf sehr stark vom Wärmeübergang an den Kühlplatten abhängig. Diese Kühlplatten sind jedoch konstruktionsbedingt an den Stirnseiten des Stacks mit einer zusätzlichen Dichtung (Material: Viton®) versehen (s. Abb. 34).

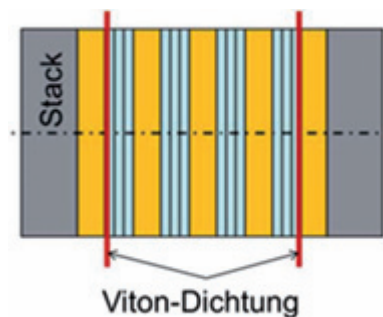


Abb. 34: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Brennstoffzellenstapels (blau = Brennstoffzellen, gelb = Kühlzellen, grau = Endplatten)

Da das vorhandene Viton® als Wärmeisulator wirkt, wird die Kühlleistung der in den Endplatten integrierten Kühlzellen gemindert. Dabei ist es schwierig, eine präzise Aussage über den gepressten Zustand der Dichtung zu treffen. Durch Variation der geschätzten Materialstärke der Dichtung nach dem Einbau konnte die experimentell ermittelte Temperaturverteilung

-
- [7] Kvesić, M.; Reimer, U.; Froning, D.; Lüke, L.; W. Lehnert, W.; D. Stolten, D.: 3D modeling of a 200 cm² HT-PEFC short stack. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), 2430-2439
 - [8] Kvesić, M.; Reimer, U.; Froning, D.; Lüke, L.; Lehnert, W.; Stolten, D.: 3D modeling of an HT-PEFC stack using reformat gas. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), 12438 – 12450
 - [9] Kvesić, M.: Modellierung und Simulation von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen. Dissertation, RWTH Aachen, 2012

sehr gut nachvollzogen werden (s. Abb. 35). Als Ergebnis wurde ein effektiver Parameter für die isolierende Wirkung der Dichtung erhalten.

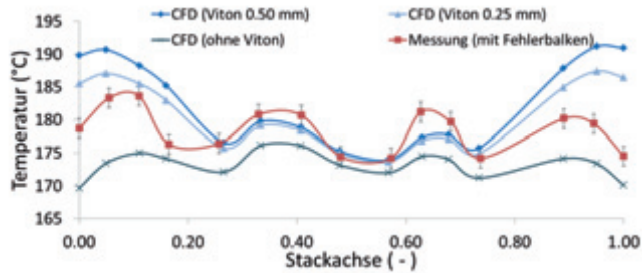


Abb. 35: Temperaturverlauf für drei unterschiedliche Viton®-Dicken ($i = 0.50 \text{ A cm}^{-2}$)

3.3.2.6 Analytische Modellierung

Die einzelnen Brennstoffzellen werden über Gaskanäle (sogenannte Flowfields) mit Reaktanten versorgt. Im einfachsten Fall strömen Wasserstoff bzw. Sauerstoff durch das Flowfield und gelangen mittels Diffusion und Konvektion durch die Gasdiffusionsschicht zu den Elektrodenschichten. Dieser Stofftransport kostet Energie und wird bei der Charakterisierung der Brennstoffzelle durch Impedanzspektroskopie als Widerstandsterm erfasst. Dieser Widerstandsterm lässt sich nun durch ein analytisches Modell [10] für den Sauerstofftransport an der Kathode interpretieren. Das Modell berücksichtigt sowohl die elektrochemischen und ohmschen Prozesse in der kathodischen Elektrodenschicht als auch den Sauerstofftransport in der Gasdiffusionsschicht. Die numerische Implementierung löst die Grundgleichungen für lokale Masse- und Ladungserhaltung entlang eines fiktiven geraden Kanals. Die Massenbilanz des Sauerstofftransportes verbindet dabei den Transport entlang des Kanals mit dem Umsatz an der Elektrodenfläche.

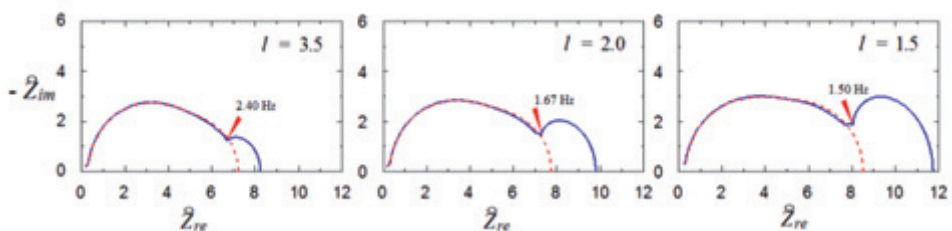


Abb. 36: Impedanzspektrum einer PEM Brennstoffzelle; durchgezogene Linie = begrenzte Sauerstoffdiffusion; gestrichelte Linie = unbegrenzte Sauerstoffdiffusion

Abb. 36 zeigt die simulierten Impedanzspektren für die Sauerstoff-Stöchiometriefaktoren $\lambda=3.5$, $\lambda=2.0$ und $\lambda=1.5$. Die Ergebnisse mit durchgezogenen Linien berücksichtigen den Sauerstofftransport entlang des Kanals. Die Ergebnisse mit gestrichelter Linie stellen den

[10] Kulikovskiy, A.A.: A model for local impedance of the cathode side of PEM fuel cell with segmented electrodes. J. Electrochem. Soc., 159 (2012), 294-300

Grenzfall eines unendlich großen Stöchiometriefaktors ($I = \infty$ bzw. unbegrenzt schnelle Sauerstoffdiffusion) dar. In Abb. 36 ist deutlich zu erkennen, dass der Effekt des realen Stofftransportes entlang des Kanals und der damit verbundenen Begrenzung der Diffusion einen deutlichen Halbkreis im Bereich tiefer Frequenzen erzeugt. Der Radius des Halbkreises nimmt mit steigender Sauerstoff-Stöchiometrie ab. Der Schnittpunkt beider Halbkreise ist schwach vom Stöchiometriefaktor abhängig und liegt im Bereich zwischen 1.5 Hz und 2.4 Hz. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit Literaturdaten und experimentellen Befunden überein.

3.3.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. Dr. W. Lehnert	3915 w.lehnert@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
J. Brinkmann	2177 j.brinkmann@fz-juelich.de	Lattice Boltzmann Modellierung auf Zellkomponentenebene
Q. Cao	1923 q.cao@fz-juelich.de	Modellierung von Brennstoffzellen mit OpenFOAM
D. Froning	6676 d.froning@fz-juelich.de	Modellierung von Brennstoffzellen, Informatik, Software Engineering
Dr. H. Janßen	5082 h.janssen@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe HT-PEFC Stackentwicklung
Prof. Dr. A. Kulikovskiy	5396 a.kulikovskiy@fz-juelich.de	Entwicklung analytischer und numerischer Modelle von HT-PEFCs, DMFCs und SOFCs
Fr. F. Liu	9036 f.liu@fz-juelich.de	Elektrodenentwicklung und -Charakterisierung
Fr. S. Lee	1923 s.lee@fz-juelich.de	Modellierung von Brennstoffzellen mit OpenFOAM
Fr. Dr. W. Maier	9073 w.maier@fz-juelich.de	Elektroden- und MEA Charakterisierung
Fr. A. Majerus	3018 a.majerus@fz-juelich.de	Membran- und Elektrolytcharakterisierung
Fr. Dr. M. Nullmeier	9074 m.nullmeier@fz-juelich.de	HT-PEFC Grundlagenelektrochemie
M. Prawitz	2574 m.prawitz@fz-juelich.de	PEFC, Untersuchung und Charakterisierung von HT-PEFCs
Dr. U. Reimer	3537 u.reimer@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe HT-PEFC Modellierung und Simulation
Fr. B. Schumacher	5406 b.schumacher@fz-juelich.de	Entwicklung von Teststandkonzepten für HT-PEFC und Untersuchungen von HT-PEFCs
J. Supra	6029 j.supra@fz-juelich.de	Entwicklung von HT-PEFC Stacks, Benchmarking von Stackmaterialien

3.3.4 Wichtige Veröffentlichungen und Patente

Veröffentlichungen:

Kvesić, M.; Reimer, U.; Froning, D.; Lüke, L.; Lehnert, W.; Stolten, D.

3D Modeling of a HT-PEFC Stack Using Reformate Gas

Int. J. Hydrogen Energy, 2012, **37** (2012) 12438 – 1245

Maier, W.; Arlt, T.; Wippermann, K.; Wannek, C.; Manke, I.; Lehnert, W.; Stolten, D.

Correlation of Synchrotron X-ray Radiography and Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Investigation of HT-PEFCs

J. Electrochem. Soc **159** (2012) F398-F404

Lüke, L.; Janßen, H.; Kvesić, M.; Lehnert, W.; Stolten, D.

Performance Analysis of HT-PEFC Stacks

Int. J. Hydrogen Energy **37** (2012) 9171-9181

Kulikovsky, A.

A physical model for catalyst layer impedance

J. Electroanal. Chem. 669 (2012) Pages 28-34

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Prof. W. Lehnert	1.2569	Spannmittel für einen Brennstoffzellenstapel sowie Verfahren zum Verspannen eines Brennstoffzellenstapels
Dr. H. Janßen	1.2593	Temperiersystem für eine Brennstoffzelle

Erteilte Patente:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Ro. Peters	1.2338	Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellensystem sowie Verfahren zum Betreiben desselben

3.4 Direktmethanol-Brennstoffzellen

Die Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) verbindet die Zuverlässigkeit einer Brennstoffzelle mit den Vorteilen die sich aus der Nutzung eines flüssigen Kraftstoffes ergeben. Durch die hohe Energiedichte des Methanols ($\sim 16 \text{ MJ/l}$) stellen DMFC-Systeme eine interessante Alternative zu vorhandenen Energiewandlungstechniken dar, da sie bei gleichem Bauraum im Vergleich mit Batterien um den Faktor 3 - 4 längere Betriebszeiten ermöglichen. Gegenüber der Wasserstoffbrennstoffzelle (PEMFC) liegt der Vorteil in der einfachen Brennstofflogistik. Im Vergleich zu konventionellen Wandlern wie zum Beispiel Notstromdieselaggregaten haben Brennstoffzellensysteme weniger Emissionen (Abgase und Geräusche) und geringere Wartungskosten.

3.4.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Die Entwicklungsziele liegen darin, Leistungsdichte und Wirkungsgrad von MEAs und Zellstapeln so genannten Stacks zu steigern und gleichzeitig die Kosten für den Aufbau und die Herstellung solcher Systeme zu reduzieren. Dieser Ansatz wird auf den Ebenen MEA-Entwicklung, MEA-Herstellertechniken und auch bei der Stack- und Systementwicklung verfolgt. Im Bereich der MEA-Entwicklung werden neue Materialien erprobt, die die Funktionalität der MEA verbessern. Aber nicht nur die neuen Werkstoffe sondern auch der Herstellungsprozess kann Auswirkungen auf die Funktion haben. Die Aufgabe der MEA-Fertigung besteht unter anderem darin, die im Labor entwickelten MEA-Herstellungsverfahren in den Maßstab der Pilotanlagenfertigung zu übertragen. Einen wichtigen Zwischenschritt dieser MEA-Produktion stellt die Herstellung von Elektroden dar. Während die aktive Elektrodenfläche für die Laborarbeiten nur ca. 20 cm^2 beträgt, konzentriert sich die Produktion mit der Pilotanlage darauf die Elektroden als Rollenware zu fertigen, um daraus die benötigten Stack-Elektroden ausstanzen zu können. Je weiter man sich also dem Ziel der Entwicklung, Elektroden mit möglichst wenig Katalysator, einer großen elektrochemischen Leistungsdichte und einem hohen Wirkungsgrad zu produzieren, nähert, desto wichtiger ist es, dass das Katalysatorflächengewicht homogen über die produzierte Elektrode verteilt sind. Ein Kernziel war und ist daher die Quantifizierung der Homogenität in dem Katalysatorflächengewicht der produzierten Elektroden.

Der Stack- und Systementwicklung liegt die Idee zu Grunde, mit Hilfe einer Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) eine nachhaltige Versorgung mit elektrischer Energie im kW-Maßstab zu realisieren. DMFCs wandeln den flüssigen Brennstoff Methanol direkt, das heißt ohne externe Brenngaserzeugung, in elektrische Energie, Wärme und Abgas um. Das Brennstoffzellensystem zeichnet sich durch seinen einfachen und damit auch robusten Aufbau aus. Ein weiterer Vorteil des DMFC-Systems liegt im sicheren Betrieb, da keine explosiven Betriebsstoffe eingesetzt werden und in der Brennstoffzelle selber eine nicht brennbare Methanol-Wasser-Mischung vorliegt.

3.4.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

In diesem Abschnitt werden die besonders interessanten Arbeitsergebnisse aus der DMFC-Entwicklung dargestellt.

3.4.2.1 Wasserbasierte Katalysatorpasten

Bislang wurden die Katalysatorpasten zur Herstellung der Elektroden mit alkoholischen Lösemitteln hergestellt. Diese Katalysatorpasten lassen sich gut verarbeiten, es sind jedoch aufwändige Maßnahmen zum Explosionsschutz sowie zur Einhaltung der zulässigen Arbeitsplatzgrenzwerte erforderlich. Daher wurden die Katalysatorpasten auf wässrige Lösemittelmischungen umgestellt. Die Katalysatordispersionen können ohne Alkohole oder andere Zusatzstoffe hergestellt werden, jedoch ist das Beschichten auf Gasdiffusionssubstraten und Decal Substraten wegen ihrer hydrophoben Oberfläche nicht möglich. Eine Benetzbarkeit dieser Substrate wurde durch Zusatz des Tensids Triton X-100 erreicht. In der Anode kann dieses Tensid ohne Leistungseinbuße eingesetzt werden, in der Kathode führt es jedoch zu einer starken Verringerung der Zellspannung. Die Benetzbarkeit hydrophober Oberflächen kann jedoch auch durch Zugabe geringer Mengen Alkohol zu der wässrigen Paste erreicht werden. Da hier Alkoholanteile von unter 10 % ausreichen, besteht keine Explosionsgefahr und die Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte ist deutlich einfacher. Wie in Abb. 37 gezeigt, ist die Leistung von MEAs die mit wässrigen Katalysatorpasten hergestellt wurden vergleichbar zu MEAs, die mit alkoholischen Katalysatorpasten hergestellt wurden.

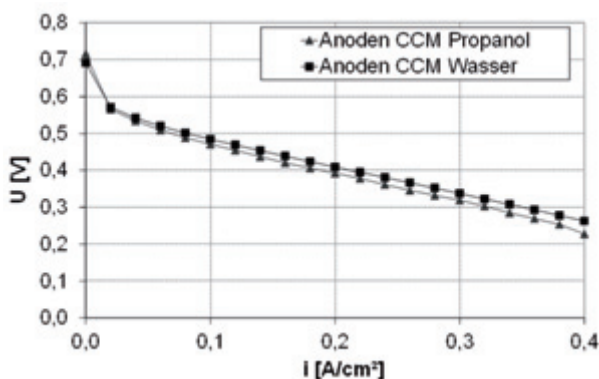


Abb. 37: Kennlinien von MEAs, bei denen die Anode im Decal-Verfahren mit wässriger bzw. propanolbasierter Katalysatorpaste hergestellt wurde

3.4.2.2 Variation des Nafiongehaltes in der Kathode

In der Katalysatorschicht muss der Stofftransport zu jedem Reaktionsort möglich sein. Die dort entstehenden Protonen müssen in die Membran bzw. die entstehenden Elektronen in das Gasdiffusionssubstrat abgeleitet werden. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Kohlenstoff, auf dem der Katalysator aufgebracht ist, erreicht. Um eine protonenleitfähige Phase einbringen zu können wird eine Lösung des Membranpolymers Nafion verwendet und bei der Trocknung der partikelhaltigen Katalysatorpaste entstehen die für den Transport der Reaktanten und Produkte notwendigen Poren. Während das Verhältnis von protonenleitender Phase und elektronenleitender Phase aus der Zusammensetzung der Katalysatorpaste berechnet werden kann, bilden sich die Poren beim Trocknen und können erst im Nachhinein analysiert werden. Zur Charakterisierung der Porosität der Katalysatorschichten wird die Methode der automatisierten Standardporosimetrie verwendet. Dabei wird die Katalysatorschicht mit einer Testflüssigkeit gefüllt. Durch Verdampfen der Testflüssigkeit wird die Katalysatorschicht schrittweise wieder entleert, wobei größere Poren zuerst entleert werden. Nach

jedem Schritt wird die Katalysatorschicht mit einem Standard mit bekannter Porenstruktur in Kontakt gebracht und gewogen. Da sich beim Kontaktieren mit dem Standard ein Kapillargleichgewicht eingestellt hat, sind in der Katalysatorschicht und im Standard jeweils gleichgroße Poren noch mit der Testflüssigkeit gefüllt. Aus der Menge der noch in der Katalysatorschicht enthaltenen Testflüssigkeit und der bekannten Porengröße des Standards kann die Porengrößenverteilung der Katalysatorschicht berechnet werden. Das heißt, man erfährt wie viele Poren welcher Größe in der Schicht enthalten sind.

So hat sich gezeigt, dass bei einem als optimal angesehenen Nafion - Kohlenstoffverhältnis von etwa eins nur wenige Poren im Nanometerbereich vorhanden waren. Bei einem Nafion – Kohlenstoffverhältnis von 0,42 sind wesentlich mehr Poren vorhanden (s. Abb. 38 links). Dieser Unterschied ist insbesondere von Bedeutung, wenn die Zelle stark belastet wird und viel Strom erzeugt werden muss. Zur Erzeugung von Stromdichten $> 0,2 \text{ A/cm}^2$ wird viel Sauerstoff benötigt. Bei dem Nafion - Kohlenstoffverhältnis von etwa eins wird offenbar durch die wenigen Poren nicht ausreichend Sauerstoff angeliefert, so dass die Zellspannung stark absinkt. Bei einem Nafion – Kohlenstoffverhältnis von 0,42 wird durch die vielen Poren genügend Sauerstoff antransportiert, so dass die Zellspannung mit zunehmender Belastung der Zelle weniger stark absinkt (s. Abb. 38 rechts).

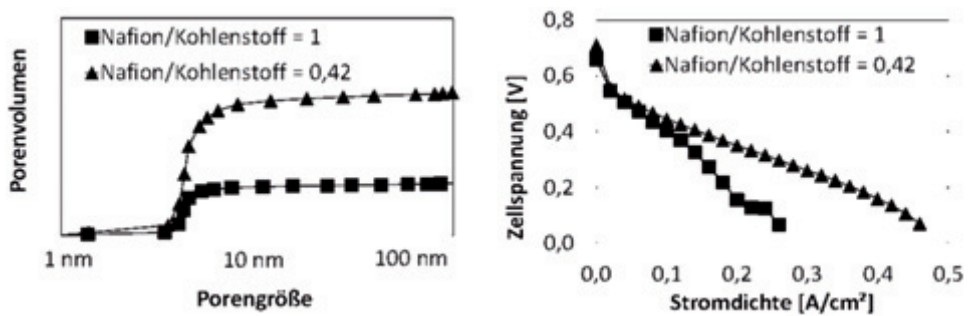


Abb. 38: Gesamtes Porenvolumen von Porenradien bis zu dem auf der X-Achse angegebenen Wert (links), MEA Kennlinien in Abhängigkeit des Nafiongehaltes in der Kathode (rechts)

3.4.2.3 CCM-Entwicklung

Durch die Herstellung der Katalysatorschichten wird das Substrat (Membran oder Gasdiffusionsschicht) verändert, da das verwendete Lösemittel die Membran zum Quellen bringt oder die Katalysatorpaste beim Beschichten in das Gasdiffusionssubstrat eindringen kann. Diese Einflüsse sind am geringsten, wenn CCMs über die Decal-Route hergestellt werden. Lediglich Druck und Temperatur beim Pressvorgang können hier noch zu Veränderungen führen. Daher wurde neben der etablierten GDE-Route die Decal-Route entwickelt. Durch sie wird es möglich, Variationen der Katalysatorpasten zu untersuchen und die beobachteten Effekte auf die Zusammensetzung der Katalysatorpasten zurückzuführen, da ein unterschiedliches Eindringen der Pasten in die Gasdiffusionssubstrate ausgeschlossen werden kann.

3.4.2.4 MEA-Fertigung

Um die statistischen Verteilungen der Elektroden Eigenschaften zu bestimmen, werden Proben von der produzierten Elektrode in der Größe von Rollenbreite (0,4 m) mal ein Meter Länge in kleine Probenstücke der Größe 4,2 cm x 4,2 cm zerteilt und diese dann einzeln gewogen. Von jeder kleinen Probe wird das Flächengewicht als Funktion der Längen- und Breitenposition der Ausgangsprobe bestimmt. Abb. 39 stellt die Ergebnisse der Flächengewichtsanalyse einer produzierten Elektrode dar.

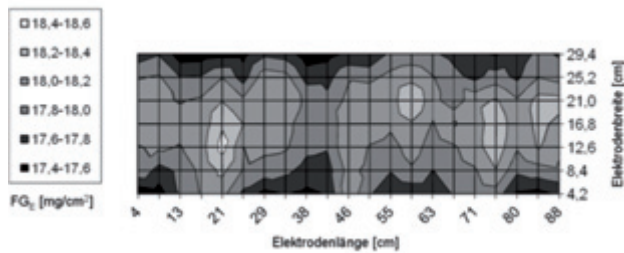


Abb. 39: Elektrodenflächengewicht als Funktion der Elektrodenlänge und Breite

Zusätzlich stellt Abb. 40 die Mittelwerte und Standardabweichungen über die Elektrodenbreite als Funktion der Elektrodenlänge (Abb. 40 A) und über die Elektrodenlänge als Funktion der Elektrodenbreite (Abb. 40 B) dar. Die Analyse der Flächengewichtsverteilung ergab, dass in der Mitte der Elektrodenbahn mehr Katalysatordispersion bei der Beschichtung aufgetragen wurde als an den Rändern, zu erkennen an den dunklen Rändern in Abb. 39 und in den Mittelwerten über die Elektrodenlänge (Abb. 40 B).

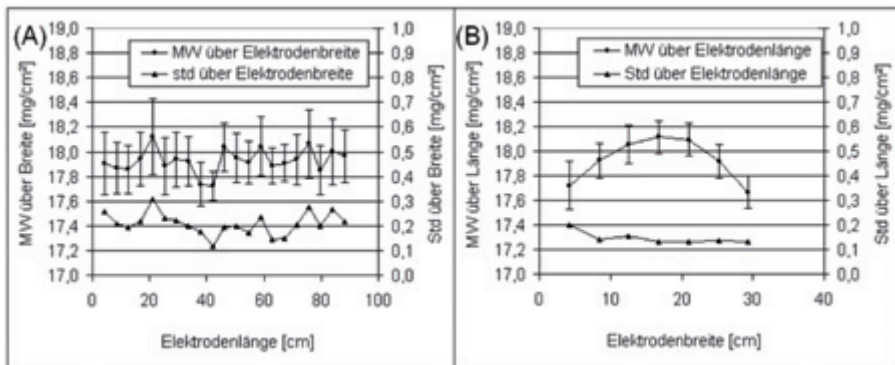


Abb. 40: Mittelwerte und Standardabweichungen über die Elektrodenbreite als Funktion der Elektrodenlänge (A) und über die Elektrodenlänge als Funktion der Elektrodenbreite (B) dar

Als Ursache für diesen Beschichtungsdefekt konnte das verwendete Rakelmesser, das eine unpräzise geschliffene Messerkante aufwies, identifiziert werden. Das Rakelmesser wurde nachgeschliffen und die Beschichtungsversuche wiederholt. Die Analysen dieser Beschichtungen zeigten, dass das in Abb. 40 B deutlich zu erkennende Maximum beseitigt werden konnte (siehe Abb. 42 B).

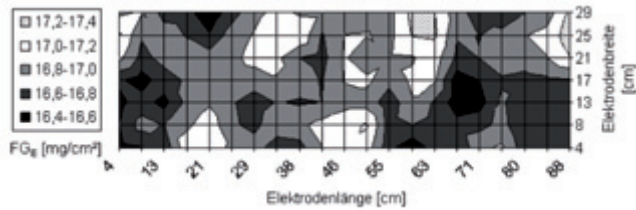


Abb. 41: Elektrodenflächengewicht als Funktion der Elektrodenlänge und Breite

Durch die Verringerung des Rakelmessereinflusses auf das Elektrodenflächengewicht konnte zudem eine periodisch auftretende Struktur im Elektrodenflächengewicht nachgewiesen werden. Die hellen Bereiche in Abb. 41 zeigen an, dass in Abständen von ca. 25 - 30 cm periodisch Flächengewichtsmaxima auftreten, die für einen großen Anteil der auftretenden Elektrodenflächengewichtsschwankungen verantwortlich sind. Weitere Untersuchungen ergaben, dass aufgrund dieser Maxima in der Elektrodenbahn mit Unterschieden im Katalysatorflächengewicht von bis zu $0,5 \text{ mg/cm}^2$ innerhalb 20 - 30 cm gerechnet werden muss. Dieser Wert entspricht bei den derzeitigen Katalysatorbelegungen einem Anteil von ca. 16 % und ist für die Produktion von Elektroden viel zu groß.

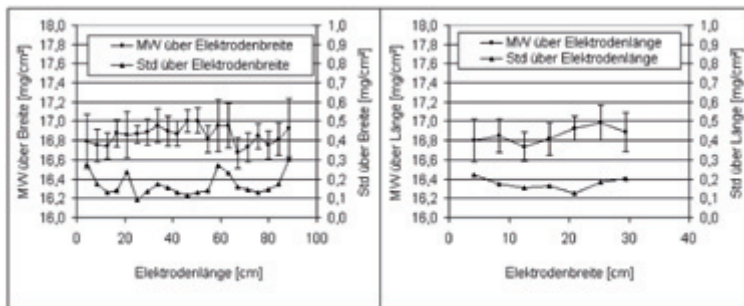


Abb. 42: Mittelwerte und Standardabweichungen über die Elektrodenbreite als Funktion der Elektrodenlänge (A) und über die Elektrodenlänge als Funktion der Elektrodenbreite (B) dar

Als Ursache für die auftretenden Maxima im Elektrodenflächengewicht konnten Dicken-schwankungen im verwendeten Substrat identifiziert werden. Die in Kapitel 3.8 vorgestellten Ergebnisse aus den Substratanalysen zeigen, dass die in den Elektrodenflächengewichten gefundenen Strukturen mit denen in den Substratflächengewichten und Substratdicken übereinstimmen. Demnach weist das Substrat periodische Schwankungen auf, bei denen im Abstand von 25 - 30 cm Minima in den Substratdicken auftreten. Es konnte gezeigt werden, dass diese Dickenminima bei der verwendeten Rakelbeschichtung mit Katalysatordispersion aufgefüllt werden und durch die höhere Dichte der Katalysatorschicht die Minima in Maxima der Belegung umgewandelt werden.

Die Ergebnisse der Elektrodenflächengewichtsverteilungen zeigen somit, dass die im verwendeten Substrat auftretenden Dickenschwankungen zu Belegungsinhomogenitäten im Katalysatorflächengewicht führen und das Substrat somit für die Herstellung von Elektroden mit geringen Belegungsschwankungen nicht geeignet ist. Die weiteren Untersuchungen

werden sich darauf konzentrieren geeignete Substrate mit geringeren Dickenschwankungen zu identifizieren.

3.4.2.5 Entwicklung von Stacks mit metallischen Bipolarplatten

Im Rahmen von Industrieprojekten zu alternativen Stackkonzepten wurden metallisch bipolare Konzepte gemeinsam mit industriellen Partnern entwickelt. Die Arbeiten wurden gemeinsam mit dem Fraunhoferinstitut für Lasertechnik in Aachen und der Gräbener Maschinenteknik in Netphen-Werthenbach im Rahmen eines vom BMBF geförderten Projektes (Förderkennzeichen 01 RI 0904 B) durchgeführt.

Am IEK-3 findet derzeit die Entwicklung von zwei innovativen metallischen Bipolarplattenkonzepten statt. Abb. 43 links zeigt den aktuellen Designstand eines einschaligen Konzeptes. Derartige Bipolarplatten werden aus einer im Hydroforming-Verfahren umgeformten Metallfolie hergestellt. Dabei können Vorder- und Rückseite einer Metallfolie als Strömungsverteiler für Anode und Kathode der Brennstoffzelle genutzt werden. Im Vergleich zu konventionellen grafitischen Bipolarplatten, die typischerweise eine Stärke von 3 bis 4 mm aufweisen, können einschalige metallische Bipolarplatten mit einer Stärke von 0,8 mm realisiert werden. Dadurch kann das Volumen eines Zellstapels um bis zu 65 % reduziert werden. Aufgrund des geringen Druckverlustes bei der Durchströmung des offen ausgeführten kathodischen Strömungsverteilers kann das einschalige Stackkonzept mit einem energiesparenden Lüfter an Stelle eines Kompressors betrieben werden (siehe Abb. 43 rechts). Dies reduziert die Verluste durch die Peripheriekomponenten und steigert den Wirkungsgrad.

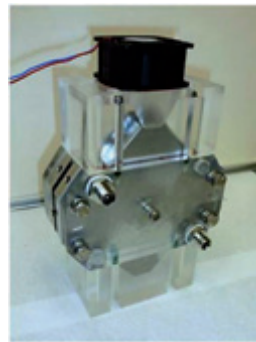
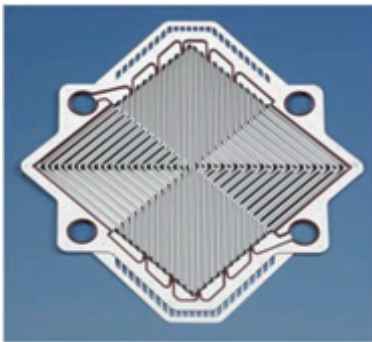


Abb. 43: Einschaliges Bipolarplattendesign (links); Einschaliger Stackaufbau (rechts)

Parallel zu dieser Entwicklung wurde ein zweischaliges Bipolarplattenkonzept entwickelt. Zweischalige Bipolarplatten werden aus zwei umgeformten Metallfolien im Laserfügeverfahren zu einer Bipolareinheit verschweißt. Dabei ist es möglich, anoden- und kathodenseitig unterschiedliche Strömungsverteilergeometrien zu nutzen, die für die Zweiphasenströmung der jeweiligen Elektrode optimiert wurden. Der sich ergebende Hohlraum zwischen den beiden Halbschalen kann gezielt durchströmt werden um eine interne Kühl- bzw. Heizung zu realisieren. Eine Variante des zweischaligen Bipolarplattenkonzeptes ist in Abb. 44 links dargestellt. Abb. 44 rechts zeigt einen zehnzelligen Shortstack im zweischaligen Aufbau, der zu Testzwecken am IEK-3 aufgebaut wurde. Neben dem Einsatz für Direktmethanol-Brennstoffzellen wird derzeit die Einsetzbarkeit des Bipolarplattenkonzeptes für HT-PEFC geprüft.

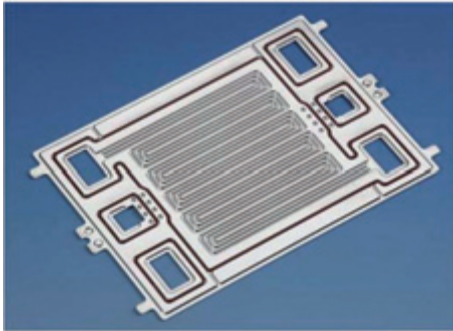


Abb. 44: Zweischaliges Bipolarplattendesign (links); Zweischaliger Stackaufbau (rechts)

Aktuell konnten metallische Bipolarplatten mit einer Laufzeit von bis zu 2.300 Stunden in der DMFC betrieben werden. Entwicklungsbedarf besteht hinsichtlich der Steigerung der Korrosionsbeständigkeit. Zu diesem Zweck werden verschiedene Ansätze verfolgt, neben dem Einsatz von Oberflächen-beschichtungen oder der Auswahl geeigneter Materialien sind auch gezielte Änderungen des Betriebsverhaltens des DMFC-Stacks denkbar.

3.4.2.6 Kommerzialisierungspotenzial von DMFCs

Diskussionen mit Fachleuten aus der Industrie zeigen, dass unterbrechungsfreie Stromversorgungen (USV) insbesondere für Mobilfunkstationen der LTE-Netze [11] bzw. zur Absicherung von sicherheitsrelevanten Einrichtungen ein hohes Marktpotenzial aufweisen, wenn lange Ausfallzeiten, d.h. mindestens übers Wochenende (≥ 72 h), überbrückt werden können.

Zur Kompensation von Netzausfällen nutzen derzeitige Systeme Batterien, allerdings sind die Überbrückungszeiten der Batterien auf wenige Stunden begrenzt. Zur Überbrückung von längeren Ausfallzeiten werden alternativ kleine Dieselaggregate (Nachteil: hoher Wartungsaufwand und Emissionen) oder Wasserstoff-Brennstoffzellen (Nachteil: niedriger volumetrischer Energieinhalt des Wasserstoffs) eingesetzt. Mit DMFCs ist die Überbrückung eines über mehrere Tage gehenden Ausfalls realisierbar, während man bei PEMFCs mit der hierfür notwendigen Anzahl von acht Wasserstoff-Flaschenbündeln an Grenzen stößt. Die technisch aufwändigeren Brennstoffzellensysteme mit Methanolreformer weisen eine genauso hohe Reichweite auf wie DMFCs, demgegenüber stehen aber höhere Investitions- und Betriebskosten.

Zur Beurteilung der Wettbewerbsfähigkeit der DMFC-Technologie im Vergleich zu anderen Brennstoffzellen-Technologien, ist von der Unternehmensberatungsfirma Management Engineers aus Düsseldorf ein Betriebskostenvergleich durchgeführt worden (vgl. Abb. 45). Als Einsatzbedingung werden zehn Jahre mit einer Gesamtbetriebsdauer von 5.000 Betriebsstunden angesetzt. Im Technologievergleich stellen das Dieselaggregat und die DMFC die günstigsten Technologien dar. Die DMFC bietet im Vergleich zum Dieselaggregat den Vorteil eines Abgasemissionsärmeren Betriebs und der Vermeidung von Vibrationen, die bei Aufstellung in Gebäuden Probleme verursachen können.

[11] LTE-Netze: Long-Term-Evolution-Netze, Nachfolgetechnik zu UMTS

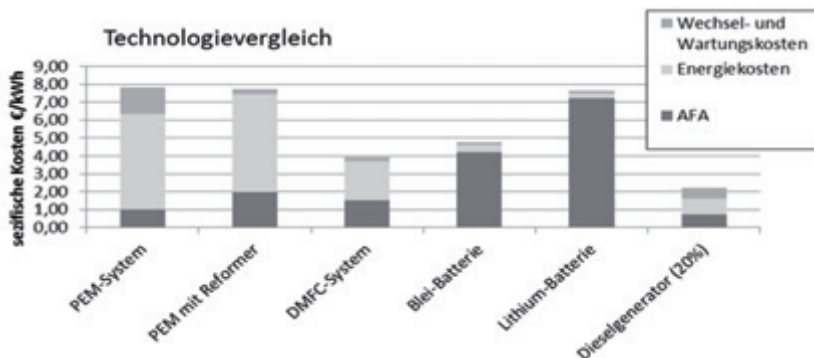


Abb. 45: Wettbewerbsvergleich der DMFC-Technologie

Gleichzeitig hat Management Engineers den Zielpreis für ein DMFC Backup-Power System untersucht. Als Verkaufspreis werden für das DMFC-System rund 15.000 € für zwei kW-elektrische Leistung veranschlagt. Dabei wird eine Stückzahl von zunächst 100 pro Jahr zugrunde gelegt. Diese Größe wird als realistisch für die ersten Jahre angesehen.

Im nächsten Schritt soll im Rahmen des Helmholtz-Validierungsfonds der Nachweis der technischen Anwendungsfähigkeit der DMFC-Technik als USV-Anwendung erbracht werden. Zielsetzung des Validierungsvorhabens ist die Entwicklung und Erprobung von hybridisierten Energiesystemen im Leistungsbereich von zwei Kilowatt auf der Basis von DMFCs für den Einsatz als Unterbrechungsfreie Stromversorgung (USV). Die hierfür notwendigen Arbeiten konzentrieren sich auf die Skalierung des bestehenden DMFC-Systems von einem auf zwei Kilowatt elektrische Nettoleistung und der Entwicklung einer Betriebsweise, die die Alterung des DMFC-Stacks im anwendungsbedingten Stillstand unterbindet. Gleichzeitig soll nachgewiesen werden, dass die Zielkosten durch Reduzierung bzw. Substitution von hochpreisigen System- und Stackkomponenten erreicht werden können.

3.4.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Dr. M. Müller	1859 mar.mueller@fz-juelich.de	Abteilungsleitung
Fr. A. Burdzik	2574 a.burdzik@fz-juelich.de	MEA-Herstelltechnik
Fr. S. Cheriyan	5160 s.cheriyen@fz-juelich.de	MEA-Entwicklung
N. Commerscheidt	5400 n.commerscheidt@fz-juelich.de	MEA-Entwicklung
Fr. I. Friedrich	1984 i.friedrich@fz-juelich.de	MEA-Herstelltechnik

Dr. A. Glösen	5171 a.glösen@fz-juelich.de	MEA-Entwicklung
Fr. D. B. Günther	2378 d.guenther@fz-juelich.de	MEA-Herstelltechnik, Qualitätsmanagement
M. Hehemann	5431 m.hehemann@fz-juelich.de	Stack- und Systementwicklung
T. Heinrichs	6004 t.heinrichs@fz-juelich.de	MEA-Entwicklung
Fr. N. Kimiaie	6484 n.kimiaie@fz-juelich.de	Gruppenleiterin Stack- und Systementwicklung
Fr. R. Lambertz	5109 r.lambertz@fz-juelich.de	Stack- und Systementwicklung
T. Pütz	1946 th.puetz@fz-juelich.de	MEA-Herstelltechnik
Fr. S. Renz	9381 s.renz@fz-juelich.de	Stack- und Systementwicklung
A. Schulze Lohoff	1947 a.schulze.lohoff@fz-juelich.de	Stack- und Systementwicklung
Dr. M. Stähler	2775 m.staehler@fz-juelich.de	Gruppenleiter MEA-Herstelltechnik
R. Wegner	4832 r.wegner@fz-juelich.de	Stack- und Systementwicklung
W. Zwaygardt	2103 w.zwaygardt@fz-juelich.de	Stack- und Systementwicklung

3.4.4 Wichtige Veröffentlichungen, Dissertationen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Kulikovsky, A. A.

A model for carbon and Ru corrosion due to methanol depletion in DMFC

Electrochimica acta 56, 9846 - 9850 (2011)

Kulikovsky, A. A.

A model for mixed potential in the DMFC cathode and a novel cell design

Electrochimica acta 62, 185–191 (2012)

McIntyre, J.; Kulikovsky, A. A.; Müller, M.; Stolten, D.

Large-Scale DMFC Stack Model: Feed Disturbances and their Impact on Stack Performance

Fuel Cells 12(6), 1032 - 1041 (2012)

Kulikovsky, A. A.

A model for carbon and Ru corrosion due to methanol depletion in DMFC

Electrochimica acta 56, 9846 - 9850 (2011)

Dixon, D.; Wippermann, K.; Mergel, J.; Schökel, A.; Zils, S.; Roth, C.

Design Degradation effects at the methanol inlet, outlet and center region of a stack MEA

Journal of power sources, 196, 5538 - 5545 (2011)

Artl, T.; Manke, I.; Wippermann, K.; Tötze, C.; Markötter, H.; Riesemeier, H.; Mergel, J.; Banhart, J.

Investigation of the three-dimensional ruthenium distribution in fresh and aged membrane electrode assemblies with synchrotron X-ray absorption edge tomography

Electrochemistry Communications, 13 (8), 826–829 (2011)

K. Wippermann; R. Elze; C. Wannek; H. Echsler; D. Stolten

Influence of the ionomer type in direct methanol fuel cell (DMFC) anode catalyst layers on the properties of primary and secondary pores

Journal of Power Sources, 228, 57–67, (2013)

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. M. Müller	1.2502	Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für Brennstoffzellen
Prof. A.A. Kulikovskiy	1.2544	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle und Verfahren zum Betreiben derselben

Erteilte Patente:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
J. Mergel	1.1886	Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle
J. Mergel	1.2062	Niedertemperatur-Brennstoffzelle sowie Verfahren zum Betreiben derselben
J. Mergel	1.2202	Niedertemperatur-Brennstoffzellenstapel sowie Verfahren zum Betreiben desselben
Dr. M. Müller	1.2330	Brennstoffzellensystem und Verfahren zur Regelung eines Brennstoffzellensystems
Dr. M. Müller	1.2331	Brennstoffzellensystem und Verfahren zur Regelung eines Brennstoffzellensystems
Prof. A.A. Kulikovskiy	1.2394	Verfahren zur Erkennung und Lokalisierung von Defekten in einer Brennstoffzelle innerhalb eines Brennstoffzellenstapels

3.5 Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse

3.5.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Das Ergebnis einer systematischen Analyse der technologischen Anforderungen sowie wissenschaftlich-technischen Kompetenzen und Ressourcen des FZJ haben ergeben, dass die Jülicher Aktivitäten auf die Wasserelektrolyse mit Polymerelektrolytmembranen (PEM-Elektrolyse) fokussiert werden. Um die Technologie der PEM-Elektrolyse realistisch und nachhaltig für großtechnische Anlagen zur Speicherung von erneuerbaren Energien nach dem Jahr 2020 einsetzen zu können, sind jedoch ausgehend vom Stand der Technik neben einem Scale-up der Anlagengrößen in den MW-Bereich weitere Technologieschritte erforderlich, um die unzulängliche Stabilität zu verbessern und die hohen Kosten der aktuell eingesetzten Technologien zu reduzieren.

So konzentrieren sich die Arbeiten insbesondere zur Entwicklung großtechnischer Elektrolyseure mit Polymerelektrolytmembran (PEM) zusammen mit auf diesem Gebiet führenden Industrieunternehmen auf die Themen Kostenreduktion, Erhöhung der Lebensdauer und Leistungsdichte. Dabei geht es zum einen um die Entwicklung neuer Membrantypen für die PEM-Elektrolyse, um die bisher verwendeten 175 bis 200 μm dicken extrudierten Nafion-Membranen zu ersetzen, die in den geplanten Großsystemen keine ausreichende mechanische und chemische Stabilität unter Drücken von mehr als 50 bar aufweisen. Zum anderen geht es vorrangig um die Reduktion und im Idealfall komplette Substitution der üblicherweise verwendeten Platingruppenmetalle Iridium, Ruthenium und Platin, die heute mit einer Beladung von bis zu 6 mg/cm^2 für die katalytische Reaktionen eingesetzt werden. Um den Einsatz der PEM-Elektrolyse im GW-Maßstab für die Speicherung großer Energiemengen aus regenerativ erzeugtem Strom wirtschaftlich zu ermöglichen, muss der Einsatz der Platingruppenmetalle um mindestens 90 % reduziert werden bei gleichzeitiger Steigerung der Überlastfähigkeit der Membran-Elektroden-Einheiten auf mehr als 4 W/cm^2 und einer Dauerstabilität von 40.000 Stunden. In einem weiteren Arbeitspaket werden neue kostengünstige Materialien und Beschichtungstechniken für metallische Separatorplatten und Stromverteiler entwickelt, um den Anteil der Kosten von heute 48 % an den Stack-Kosten ebenfalls nachdrücklich zu reduzieren (s. auch Kapitel 5.2).

3.5.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.5.2.1 Entwicklung katalysatorbeschichteter Membranen (engl. catalyst-coated membranes, CCMs)

Polymerelektrolytmembran-Elektrolyseure für die Wasserstoffproduktion verwenden in der Regel Separatorplatten aus Titan mit Flowfields zur Verteilung der Reaktanden in den porösen Stromverteilern und anschließend über die gesamte Elektrodenfläche. Für die beiden porösen Katalysatorschichten (Anode und Kathode) wird zunächst der Katalysator mit einem Ionomer vermischt. Diese Katalysatorsubstrate werden dann auf die beiden Seiten der Membranelektrolytschicht aufgebracht (Dicke $\approx 200 \mu\text{m}$). Abb. 46 zeigt die schematische Darstel-

lung einer katalysatorbeschichteten Membran (CCM). Dieses ‚zero-gap‘-Konzept – [12] gibt der CCM optimale mechanische Stabilität und verringert die ohmschen Verluste zwischen der Katalysatorschicht und der Membran. Werden die Katalysatorschichten direkt auf die Membran aufgebracht, werden die Gasblasen auf der Rückseite der Elektrode freigesetzt, wodurch eine Ablösung der Elektrode vermieden wird. Die CCM-Konfiguration weist darüber hinaus eine bessere Haftung der katalytischen Schicht, kleinere Maßänderungen nach dem Trocknen der Membran und einen geringeren Gasübertritt auf. Dabei fördern Katalysatorpartikel unter der Membranoberfläche die katalytische Reoxidation von durchtretendem Wasserstoff.

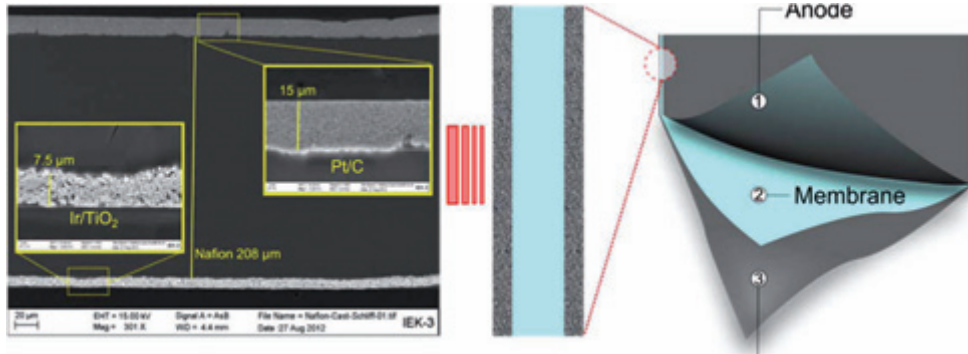


Abb. 46: Schematische Darstellung einer katalysatorbeschichteten Membran für einen PEM-Wasserelektrolyseur (rechts). Rasterelektronenmikroskopie-(REM)-Aufnahme des Querschnitts einer kommerziellen CCM (links)

Die zur Herstellung von CCMs verwendeten Verfahren haben einen wesentlichen Einfluss auf die erzielte Performance sowie Haltbarkeit und Kosten für PEM-Elektrolyseure. Auch die Untersuchung geeigneter Katalysatorsysteme, Ionomere und Membranen zur Verwendung in einer CCM sind von großer Bedeutung. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Katalysator-, Ionomer- und Membranuntersuchungen sowie die zur Herstellung von CCMs verwendeten Verfahren dargestellt. Darüber hinaus werden erste Ergebnisse der (physikalischen und elektrochemischen) Charakterisierung der verschiedenen Komponenten beschrieben.

Untersuchung von Katalysatoren

Katalysatoren für die PEM-Wasserelektrolyse wurden ursprünglich vor allem aus fein gemahlenem Platin (sog. ‚Platinmohr‘) und Iridium (‚Iridium black‘) hergestellt, und die ersten Systeme wiesen hohe Metallbeladungen auf. Auf der Kathodenseite, an der Wasserstoff entsteht, wurde das Platinmohr später durch auf Ruß geträgerte Nanopartikel aus Platin ersetzt, nachdem diese neu entwickelten Katalysatoren erfolgreich in PEM-Brennstoffzellen verwendet wurden. Heute bewegt sich die Beladung auf der Kathodenseite bei kommerziell erhältlichen Katalysatoren verschiedener Hersteller (ETEK/BASF, Tanaka und Johnson Matthey) zwischen $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ und 1 mg cm^{-2} . Dabei handelt es sich um aus der Literatur entnommener

[12] Grubb, W.T.: Ionic migration in ion-exchange membranes. Journal of Physical Chemistry, 63 (1959), 55–67

Werte. Aufgrund umfangreicher Erfahrung mit Katalysatoren von Johnson Matthey in der Brennstoffzellenentwicklung am IEK-3 wurde der Pt/C-Katalysator von Johnson Matthey als Benchmark für die verschiedenen Auswertungen und Vergleiche ausgewählt. Aufgrund unserer Zusammenarbeit mit der Solvico GmbH werden jedoch auch die Pt/C-Katalysatoren der Umicore GmbH als Benchmark für die Kathode verwendet. Arbeiten zur Entwicklung von Kathoden für PEM-Elektrolyseure fokussieren auf die Reduzierung der Platinbeladung ($< 0,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), die Verbesserung der Katalysatorausnutzung (Homogenität, Partikelgröße) und auf die mögliche Substitution des Edelmetalls Platin und damit die Herstellung platinfreier Katalysatoren.

Für die Anode, an der Sauerstoff gebildet wird, wird Ir (IrO_2) heute allgemein als Material der Wahl für die Sauerstoffentstehungsreaktion betrachtet. Ru (RuO_2) weist eine höhere Aktivität auf als Ir, kann jedoch aufgrund seiner Instabilität (Korrosion) nur bedingt eingesetzt werden. Da die Katalysatoroberfläche klein ist und diese Iridiumkatalysatorsysteme noch selten verwendet werden, liegt die in der Literatur beschriebene Beladung der Anodenkatalysatorschicht heute bei etwa $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Der wichtigste Ansatzpunkt für die Forschung und Entwicklung im Bereich der Anodensysteme liegt heute auf der Reduzierung der Katalysatorbeladung ($< 0,6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) sowie der Verbesserung von Leistung und Stabilität (> 40.000 Stunden). Als Benchmarks wurden Anodenkatalysatorsysteme wie ‚Iridium black‘ von Alfa Aesar und Ir/TiO₂ von Kooperationspartnern verwendet.

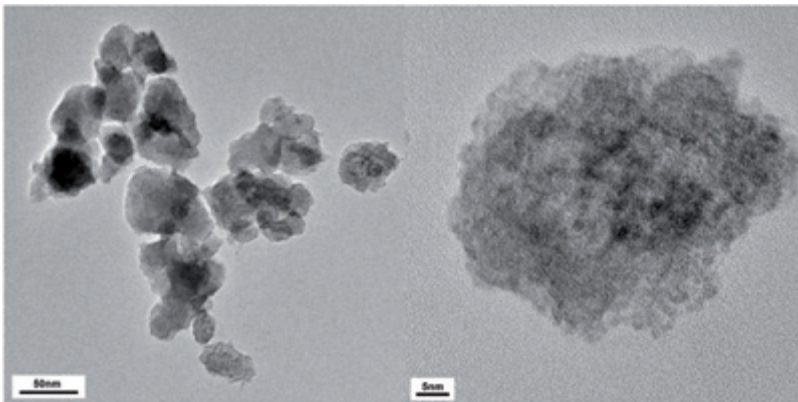


Abb. 47: Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) für ‚Iridium black‘ von Alfa Aesar

Die TEM-Analyse der als Benchmark verwendeten Katalysatoren von Alfa Aesar ist in Abb. 47 dargestellt. Die Analyse legt den Schluss nahe, dass diese auf fein gemahlene Metallpulvern basierenden Katalysatorsysteme eine starke Agglomeration und daher eine niedrige Ausnutzung bzw. kleinere elektrochemisch aktive Fläche für die Sauerstoffentstehungsreaktion aufweisen. Mit einem auf TiO₂-Partikeln geträgerten Iridiumkatalysator wird eine deutlich bessere Verteilung der Nanopartikel erzielt, was die Leistung in einer CCM-Konfiguration bei niedrigerer Katalysatorbeladung erhöht.

Der direkteste Ansatz zur elektrochemischen Charakterisierung solcher Katalysatorsysteme wäre die Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen (CCMs) und die Messung ihrer katalytischen Aktivität in einer Einzelzellkonfiguration. Leider ist es im Allgemeinen sehr schwierig, in CCM-Tests die spezifische elektrochemische Aktivität der Katalysatoren zu be-

stimmen. Dies ist auf Unsicherheiten in Bezug auf unbekannte Stofftransportwiderstände, die unvollständige Ausnutzung der Elektrokatalysatoren und auf Schwierigkeiten im Wasser- und Gasmanagement zurückzuführen, die oft mit der Beschaffenheit der Stromverteiler und dem Aufbau der Elektrolysezelle zusammenhängen. Eine Möglichkeit, die elektrochemische Leistung von Elektrolyseuren zu messen und dabei Störungen durch diese Phänomene zu umgehen ist die Verwendung rotierender Scheibenelektroden.

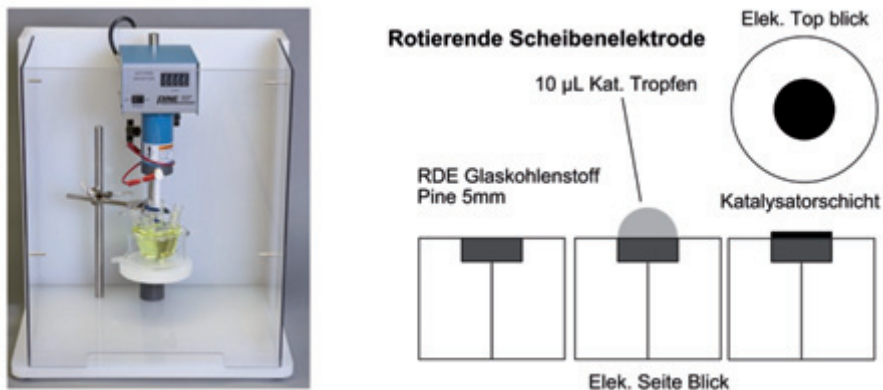


Abb. 48: Rotierende Scheibenelektroden für die elektrochemische Charakterisierung von Elektrokatalysatoren für die PEM-Wasserelektrolyse.

Das Herstellungsprinzip für mit Elektrokatalysatoren beladene rotierende Scheibenelektroden besteht darin, eine festgelegte Menge einer Katalysatorpulver-/Binder-Mischung auf ein elektrisch leitendes Substrat (z. B. Glaskohlenstoff) aufzubringen, so dass auf diesem Substrat, d. h. der rotierenden Scheibenelektrode (RDE), eine dünne Katalysator-Binder-Schicht entsteht (Abb. 48). Bei einer RDE-Konfiguration mit dicken Katalysatorschichten, bei denen die Katalysatorausnutzung weniger als 100 % beträgt und der Stofftransport eingeschränkt ist, können mit diesem Verfahren die relativen Unterschiede zwischen verschiedenen Katalysatorsystemen ermittelt werden, bevor sie in einer CCM-Konfiguration genauer untersucht werden.

Untersuchungen von Ionomer und Membran

Bei der PEM-Wasserelektrolyse wird normalerweise die kommerziell erhältliche Nafion-Membran von Dupont verwendet, die nicht nur eine hohe chemische, thermische, und mechanische Stabilität, sondern auch eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweist. Abb. 49 zeigt als Beispiel das Ergebnis für den Ionentransport einer Nafion-117-Membran. Die am IEK-3 erzielten Ergebnisse (schwarze Linie – gemessen) stimmen gut mit denen aus der Literatur (rot bzw. blau) überein. Allerdings ist die Verwendung von Nafion-Membranen auch mit Nachteilen verbunden, darunter die hohen Kosten und Schwierigkeiten bei der Entsorgung aufgrund des in der verstärkenden Struktur enthaltenen Fluors. Von Bedeutung ist auch die Verbesserung der Membraneigenschaften zur Reduzierung des Gasübertritts sowie zur Erhöhung von Stabilität und Haltbarkeit, insbesondere bei Differentialdruck (> 50 bar) im Betrieb.

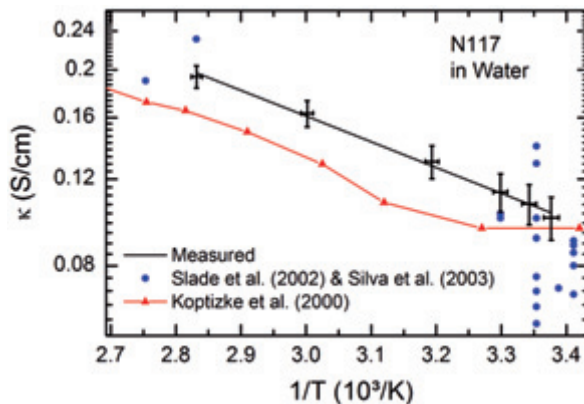


Abb. 49: Arrhenius-Kurve der Protonenleitfähigkeit für Nafion-117 von Dupont

Die Arbeiten konzentrieren sich auf die Entwicklung kostengünstigerer Protonenaustauschmembranen sowie die Verbesserung der Ionenaustauscheigenschaften und Erhöhung der Haltbarkeit für die PEM-Elektrolyse. Nafionmembranen und vorhandene Alternativen wurden in PEM-Brennstoffzellen bereits detailliert untersucht. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich PEM-Brennstoffzellen und -Elektrolyseure hinsichtlich der Durchfeuchtung der Membran im Betrieb grundsätzlich unterscheiden. In PEM-Brennstoffzellen wird die Membran durch feuchte Gase befeuchtet und mit Wasserdampf ins Gleichgewicht gebracht, während bei der PEM-Elektrolyse die Elektrolytmembran flüssigem Wasser ausgesetzt ist und während der Wasserelektrolyse vollständig durchfeuchtet ist.

Zusammen mit der FuMA-Tech GmbH untersuchen wir perfluorierte und sulfonierte Polymermembranen (engl. *perfluorosulfonic polymer membranes*, PFSS) und Kohlenwasserstoffmembranen (engl. *hydrocarbon membranes*, HCs) als Optionen für die Substitution von Nafion-Membranen bzw. Verbesserung ihrer Eigenschaften. Dabei wird Nafion-117 als Benchmark für den Vergleich mit den entwickelten Membranen verwendet.

CCM-Herstellung

Die bei der Verwendung von CCMs für die PEM-Wasserelektrolyse erzielte Leistung wird intrinsisch durch die Zahl der verfügbaren katalytischen Stellen in der Katalysatorschicht einer CCM beeinflusst. Die Leistung hängt nicht nur von der Anzahl der Nanopartikel und der Größe ihrer Oberfläche ab, sondern auch davon, wie gut sie von den Reaktanden erreicht werden können. Das zur Herstellung der CCM verwendete Verfahren hat einen direkten Einfluss auf die Leistung und Haltbarkeit des Elektrolyseurs. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich jedes Verfahren für die Herstellung des Katalysatorsubstrats und die Beschichtung der Membran direkt auf die mechanische Stabilität, die chemische Zusammensetzung der katalytischen Schicht und die Beschaffenheit der Dreiphasenstruktur auswirkt.

Zur Herstellung der CCMs können verschiedene Verfahren verwendet werden, darunter Aufpinseln per Hand, Spritzverfahren, Siebdruck und Rakelbeschichtung. Hier fiel die Entscheidung zugunsten des Rakelverfahrens auf einem Substrat aus PTFE-beschichtetem Glasfasersubstrat, gefolgt von einem Transfer auf die Membran mithilfe eines Heißpressverfahrens, der sogenannten Decal-Methode. Dabei sind die Nafion-Ionomer- und Katalysatorpartikel gut vermischt und in der verwendeten Pastensubstrat verteilt. Nach dem Transfer des Substrats

auf die Membranoberfläche bildet sich durch die schnelle Verdunstung des Lösemittels ein sehr poröses Netzwerk; dabei sind die Katalysatorpartikel von einem Nafion-Ionomer-Netzwerk umgeben.

Abb. 46 und Abb. 50 zeigen eine REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Iridiumelektrode auf einer mit der Decal-Methode hergestellten CCM. Man erkennt deutlich die grobkörnige Struktur der Iridiumelektrode im Vergleich zu herkömmlichen Pt/C-Elektroden. Eine Weiterentwicklung ist erforderlich, um maßgeschneiderte katalytische Schichten aus Iridium mit optimiertem porösen Netzwerk herzustellen.

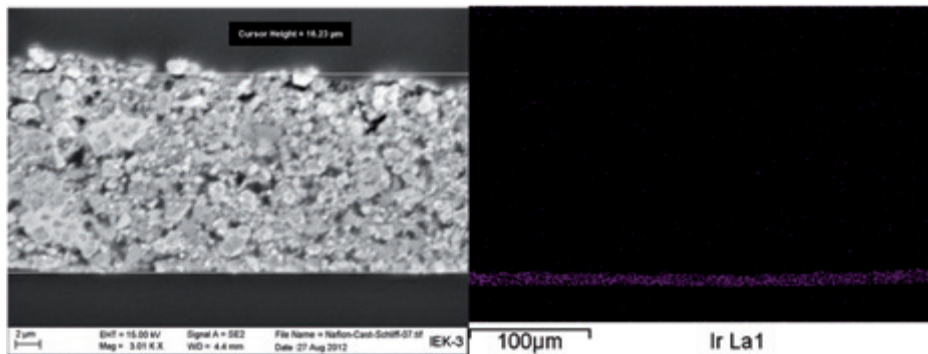


Abb. 50: Links: Rasterelektronenmikroskopie-(REM)-Aufnahme des Querschnitts einer CCM mit Anodenelektrode (Iridium black'), rechts: Elementanalyse der Anodenelektrode (Iridium black') mittels EDX

Die Zugabe ionenleitender Polymerlösungen (z. B. Nafion-Ionomer) zur katalytischen Schicht wirkt sich bei der PEM-Elektrolyse sowohl positiv als auch negativ auf die Elektrode aus. Einerseits wird der Protonentransport aus dem Volumen der Katalysatorschicht (nanoskopische Ebene) zur Membran unterstützt, und die Polymerlösungen fungieren als Binder zur Herstellung einer dreidimensionalen, stabilen Katalysatorstruktur, welche der Elektrode mechanische Stabilität und daher Haltbarkeit verleiht [13]. Andererseits sinkt die elektronische Leitfähigkeit des Katalysators und macht die Katalysatorschicht stärker hydrophil, was den Stofftransport aus der Schicht heraus möglicherweise beeinträchtigt. Die Eigenschaften der Dreiphasengrenze und der Ionomerschicht müssen daher noch optimiert werden. Bis heute gibt es nur sehr wenige Studien [14, 15] zu dieser Thematik. Allgemein kann anhand der vorhandenen Studien festgestellt werden, dass die Ionomerbeladung zwischen 20 % und 30 % des Katalysatorgewichtes im trockenen Zustand beträgt. Das Herstellungsverfahren für die Pasten und MEA hat einen wesentlichen Einfluss auf den Grenzflächenwiderstand [16]. Die optimale Nafion-Ionomer-Beladung liegt für die Anode bei 25 Gew.-% und für die Kathode

-
- [13] Xu, W.; Scott, K.: The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 35 (2010), 12029 - 12037
 - [14] Goni-Urtiaga, A.; Presvytes, D.; Scott, K.: Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 37 (2012), 3358-3372
 - [15] Xu, J.; Miao, R.; Zhao, T.; Wu, J.; Wang, X.: A novel catalyst layer with hydrogen-hydrophobic meshwork and pore structure for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Electrochem. Comm.*, 13 (2011), 437-439
 - [16] Zhang, Y.; Wang, C.; Wan, N.; Liu, Z.; Mao, Z.: Study on a novel manufacturing process of membrane electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Electrochem. Comm.*, 9 (2007), 667-670

bei 20 Gew.-%. Weitere Studien sind erforderlich, um die Dreiphasengrenze weiter zu optimieren [17].

Elektrochemische Charakterisierung der CCMs

In Einzelzellversuchen können die entwickelten Komponenten unter einer Vielzahl von Betriebsbedingungen und Betriebsarten getestet werden, z. B. Temperatur, Druck, Anpressdruck (Drehmoment), Reaktandenfluss, mit und ohne Wasserkreislauf auf der Kathodenseite, usw. Bei den Einzelzellversuchen werden vor allem zwei Ziele verfolgt: zum einen soll eine Leistung erreicht werden, die mit dem aktuellen Stand der Technik der PEM-Wasserelektrolyse vergleichbar ist, zum anderen muss diese Leistung im Langzeitbetrieb einigermaßen stabil sein.

Abb. 51 zeigt die Leistung einer Einzelzelle mit einer kommerziellen CCM vom Typ SolviCore Greenerity™ E300, bei der 1,3 A cm⁻² bei 1,8 V und 1,94 bei 2,0 V erzielt wurden. Im Vergleich zum in Abb. 52 gezeigten Stand der Technik lässt sich schlussfolgern, dass das Ergebnis für die hier verwendete kommerzielle CCM im selben Bereich liegt, der in vielen Publikationen zu PEM-Wasserelektrolyseuren seit 2010 beschrieben wird. Weitere Entwicklungen werden die verschiedenen Komponenten voraussichtlich verbessern und könnten CCMs im Vergleich zum Stand der Technik leistungsfähiger machen.

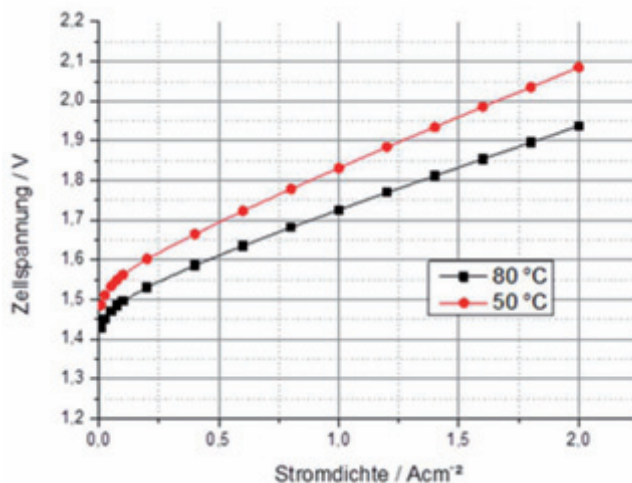


Abb. 51: Polarisationskurve für eine CCM vom Typ SolviCore Greenerity™ E300. Kathode: Pt, Anode: Ir, Nafion-117-CS-Membran, Zellfläche: 25 cm², bei 80 °C bzw. 50 °C

[17] Carmo, M.; Roepke, T.; Roth, C.; dos Santos, A.M.; Poco, J.G.R.; Linardi, M.: A novel electrocatalyst support with proton conductive properties for polymer electrolyte membrane fuel cell applications.: J. of Power Sources, 191 (2009), 330-337

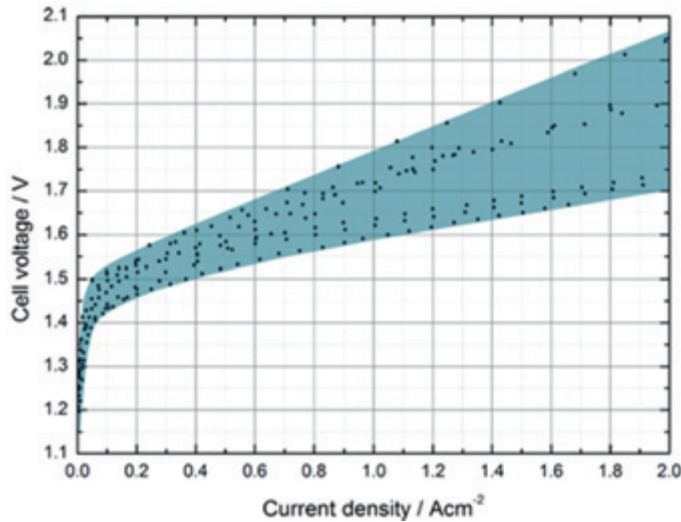


Abb. 52: Leistungsspanne in den Jahren 2010 bis 2012 veröffentlichter Polarisationskurven für eine PEM-Elektrolyse-Einzelzelle im Betrieb mit Ir-Anode, Pt-Kathode und Nafionmembran bei 80 °C

3.5.2.2 Separatorplattenentwicklung

Analyse des Wärmehaushalts

Die Wärmebilanzanalyse wurde anhand eines eigenen Modells durchgeführt, das aus einer Kombination verschiedener in der Literatur beschriebener Computermodule abgeleitet wurde [18, 19, 20, 21, 22]. Um die Auswirkung von Temperatur, Druck und Spezieskonzentration bei der Modellierung der Leerlaufspannung genau zu erfassen, wurde die freie Enthalpie nach Gibbs verwendet. Dabei werden die Enthalpie und die Entropie der verschiedenen Spezies bei Betriebstemperatur und -druck verwendet, um die Gleichung für die Leerlaufspannung zu lösen [22]. Der Vorteil dieses Ansatzes im Vergleich zu vielen anderen aus der Literatur ist, dass die Leerlaufspannung anhand bekannter Größen (Enthalpie und Entropie) bestimmt wird, während die gängigen empirischen Ansätze jeweils nur für eine bestimmte Elektrolyseurkonfiguration gelten.

-
- [18] Marangio, F.; Santarelli, M.; Cali, M.: Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009), 1143-1158
 - [19] P. Choi, N. H.: Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005), 123-130
 - [20] Awasthi, A.; Scott, K.; Basu, S.: Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011), 14779-14786
 - [21] Nie, J.; Chen, Y.: Numerical modeling of three-dimensional two-phase gas-liquid flow in the flow field plate of a PEM electrolysis cell. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010), 3183-3197
 - [22] Dale, N.V.; Mann, M.D.; Salehfar, H.: Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics. *J. of Power Sources*, 185 (2008), 1348-1353

Aufgrund der Bedeutung des spezifischen Widerstands ($V=iR$) bei hohen Stromdichten wurde ein sehr detailliertes Modell des elektrischen Widerstands ausgewählt. Dies ist bei der Modellierung von PEM-Elektrolyseuren besonders wichtig, da sie auch bei hoher Überlast betrieben werden können, wobei die Stromdichte mehr als das Dreifache des Nennwertes erreichen kann. Der Term für den Widerstand berücksichtigt viele Aspekte sowohl der Stromverteiler als auch der Separatorplatten durch ein komplexes Netzwerk ohmscher Widerstände. Berücksichtigt wurden das Trägermaterial der Kanäle, die Breite und Höhe, die Dicke des Stromverteilers, der spezifische Widerstand in der Ebene und senkrecht zur Ebene, und der Kontaktwiderstand zwischen dem Stromverteiler und der Separatorplatte [18]. Mit diesem detaillierten Modell können viele Aspekte im Zusammenhang mit der Jouleschen Wärme für die Wärmebilanzanalyse bewertet werden, sowie auch mit dem Flowfield- und Separatorplattendesign zur Optimierung von Fluss und Leitfähigkeit.

Der Transport von Wasser und Protonen durch die Membran ist bei der Modellierung von PEM-Elektrolyseuren besonders wichtig, da im Vergleich zur PEM-Brennstoffzelle der Betriebsdruck höher und die Membran in der Regel dicker ist. Um den Transport genau beschreiben zu können, wurde das von Choi *et al* [19]. entwickelte Modell verwendet, das sowohl Vehikel-, Grotthuß- als auch Volumendiffusion der Protonen berücksichtigt, sowie den elektroosmotischen Fluss von Wassermolekülen durch die Membran.

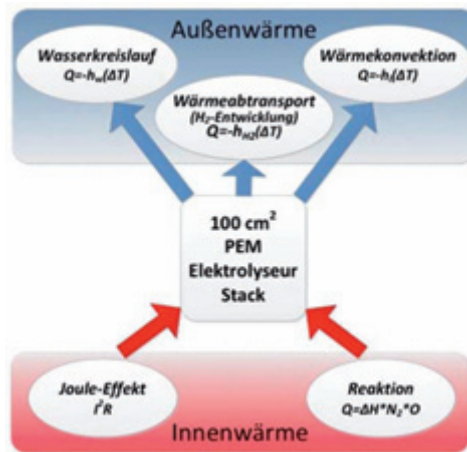


Abb. 53: Schematische Darstellung des Bilanzraumes für den Wärmehaushalt zur Feststellung der Anforderungen an den Wärmetauscher und der Notwendigkeit zusätzlicher Heizung bzw. Kühlung für den Betrieb des Elektrolyseurs

Um feststellen, ob zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden muss, wurde die Wärmebilanz für den Betriebsbereich von 0 A cm^{-2} bis 6 A cm^{-2} berechnet. Die Berechnungen basieren auf der in Abb. 53 gezeigten Analyse des Bilanzraums. Die während des Betriebs der Zelle entstehende Wärme wird durch die Polarisationskurve und die Stromdichte innerhalb des Betriebsbereichs bestimmt. Abb. 54 zeigt auf der linken Seite eine konservative Polarisationskurve für den Betrieb eines PEM-Elektrolyseurs, die von einer mäßigen Leistung ausgeht, was eine höhere Wärmeabfuhrate erforderlich machen und somit einen gewissen Sicherheitsfaktor für wärmeabführende Systemkomponenten darstellt. Somit ermöglicht die Anwendung der Polarisationskurve mit den Wärmesenken und -quellen eines PEM-Elektrolyseurs die Modellierung des Wärmehaushalts.

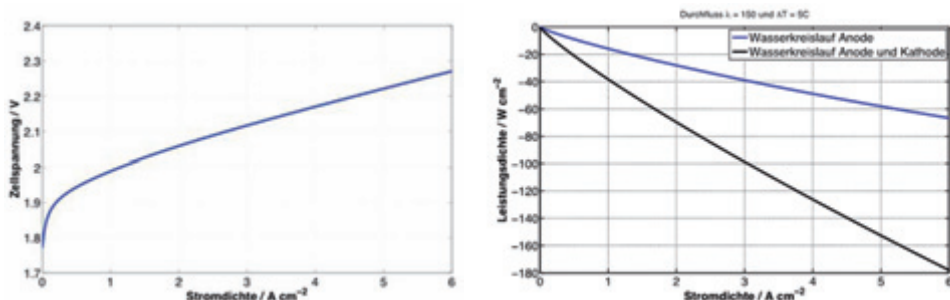


Abb. 54: Mit selbst entwickeltem Modell simulierte Polarisationskurve zur Vorhersage der im Zellbetrieb erzeugten Wärmeenergie (links). Wärmehaushalt eines Elektrolyseurs mit zehn Zellen, der zeigt, dass das zirkulierende Wasser bei $\lambda = 150$ und $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ ausreichend Wärme abführt, um die Zellen vor einer Überhitzung zu schützen (rechts)

Für die thermische Simulation wurde die dem System zugeführte Energie als positiv und die abgeführte Energie als negativ betrachtet. Bei der Simulation wurde für das zugeführte Wasser $\Delta T = -5^\circ\text{C}$ und ein Wasserdurchfluss von $\lambda=150$ angenommen, was deutlich unter den heute in der Industrie üblichen Werten liegt ($-10^\circ\text{C} < \Delta T < 15^\circ\text{C}$ und $150 < \lambda < 300$), um festzustellen, ob das System einen zusätzlichen Kühlkreislauf erfordert. Auf der rechten Seite zeigt Abb. 54 die Wärmebilanz des Systems im Betrieb mit den genannten Parametern. Erreicht bzw. überschreitet die Wärmeenergie den Wert Null, bedeutet dies, dass das System eine zusätzliche externe Kühlung erfordert und dass das zugeführte Wasser mit $\Delta T = -5^\circ\text{C}$ und $\lambda = 150$ nicht ausreicht, um die Betriebstemperatur zu halten, was entweder einen höheren Wasserdurchfluss oder eine größere Temperaturdifferenz zwischen der Zelle und dem zugeführten Wasser erforderlich macht.

Eine Zirkulation von Wasser sowohl auf der Anodenseite als auch auf der Kathodenseite eines Elektrolyseurs wäre für die Abfuhr überschüssiger Wärme sehr hilfreich. In Abb. 54 (rechts) wird das Wärmemanagement mit bzw. ohne Wasserkreislauf an der Kathode verglichen. Beide Kurven zeigen, dass ein separater Kühlkreislauf nicht erforderlich ist. Dies ist ein wichtiger Faktor, da die Zirkulation von Wasser an der Kathodenseite zur Begrenzung des Stofftransports führen kann. Daher kann ohne einen Wasserkreislauf an der Kathodenseite eine höhere Leistung und Stromdichte erzielt werden.

3.5.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
J. Mergel	5996 j.mergel@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Polymerelektrolytmembran- Elektrolyse
Dr. M. Carmo	5590 m.carmo@fz-juelich.de	Entwicklung von Katalysatoren und Membran-Elektroden-Einheiten für die PEM mit optimierter Performance und Langzeitstabilität

Dr. D. Fritz	9384 d.fritz@fz-juelich.de	Modelling, Entwicklung und Optimierung von Stromkollektoren, Separatorplatten und Stacks für die PEM-Elektrolyse
T. Höfner	9804 t.hoefner@fz-juelich.de	Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten für alkalische PEM-Elektrolyse
M. Langemann	9759 m.langemann@fz-juelich.de	Entwicklung und Evaluierung von geeigneten Substraten und Beschichtungen für metallische Bipolarplatten in PEM-Elektrolyseuren
P. Paciok	9801 p.paciok@fz-juelich.de	Reduktion bzw. Substitution der Platingruppenmetalle in Wasserstoff-Elektroden für die PEM-Elektrolyse
C. Rakousky	9803 c.rakousky@fz-juelich.de	Entwicklung kostengünstiger und nachhaltiger Katalysator-Materialien für die Sauerstoff-Elektrode der PEM-Elektrolyse
M. Schalenbach	9802 m.schalenbach@fz-juelich.de	Entwicklung und Evaluierung von Membranen mit hoher Leitfähigkeit und mechanischer und chemischer Beständigkeit für die PEM-Elektrolyse

3.5.4 Wichtige Veröffentlichungen, Dissertationen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Carmo, M., Fritz, D.L., Mergel, J., Stolten D.

A comprehensive review on PEM water electrolysis

International Journal of Hydrogen Energy (2013, in press)

Mergel, J., Carmo, M., Fritz, D.L.

Status on Technologies for Hydrogen Production by Water Electrolysis

in Transition to Renewable Energy Systems (Stolten), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2013, in press)

3.6 Verfahrens- und Systemanalyse

3.6.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Die Abteilung führt energietechnische Verfahrens- und Systemanalysen für Planungs- und Beratungsaufgaben durch. Datenrecherchen und Systemsimulationen dienen der Ermittlung von Energie- und Stoffbilanzen, Leistungsdaten, Emissionen und Kosten und damit dem quantitativen Vergleich von Energiesystemen. Die Schwerpunkte im Berichtszeitraum waren:

- Energiestrategie zur Erfüllung der Treibhausgasminderungsziele der Bundesregierung
- Gestalt/Kosten eines Wasserstoffpipelinesnetzes zur Versorgung des Straßenverkehrs
- Kraftstoffverbrauch von Pkw mit elektrischen und herkömmlichen Antriebskonzepten
- Membranbasierte CCS-Verfahren für Kohlekraftwerke (post-/oxy-/pre-combustion) sowie Modulkonzepte für die Sauerstoffabtrennung
- Unterstützung der Institutsleitung bei der Organisation der zweiten und dritten ICEPE
- Screening-Analyse der Nutzung von CO₂ zur Stoffsynthese.

Den ersten zwei Themen und dem letzten sind eigene Hauptkapitel gewidmet. Die Aktivitäten zur Gasabtrennung werden zurzeit zugunsten energiestrategischer Aktivitäten reduziert:

- stationäre Wasserstoffspeicher, regionaler Speicherbedarf und Netzmodellierung
- Wasserstoff-Infrastruktur: Betreiberkonzepte und detaillierte Kostenmodelle
- Simulation von Elektrolyseuren unter dynamischer Last und ihre Platzierung im Netz.

3.6.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.6.2.1 Simulationsgestützte Kraftstoffverbrauchsanalyse von Pkw

Mit dem Ziel, Kraftstoffverbrauch und Treibhausgas-Emissionen zu reduzieren, sind weltweit Pkw-Antriebe mit zunehmender Stromnutzung in der Entwicklung. Elektro-Pkw mit Brennstoffzellen (FCV) ermöglichen lokal emissionsfreies Fahren unter weitgehender Beibehaltung üblicher Leistungsdaten. Batterieelektrische Pkw (BEV) weisen bei ebenfalls lokaler Emissionsfreiheit aber deutlich reduzierter Reichweite den geringsten Energiebedarf auf, der aber Netzstrom betrifft. Antriebssysteme mit Verbrennungsmotor (ICV) werden weiter optimiert. In Hybrid-Pkw mit Verbrennungsmotor (HEV) erlauben elektrische Antriebskomponenten über eine optimierte Betriebsweise des Verbrennungsmotors sowie über die Bremsenergierückgewinnung eine Reduzierung des Verbrauchs. Die Bewertung der Antriebssysteme erfordert die Analyse der Kraftstoff- beziehungsweise Strombereitstellung (WTT) einerseits, sowie der Energienutzung im Fahrzeug (TTW) andererseits. Das hier vorgestellte simulationsgestützte Werkzeug betrifft die TTW-Analyse. Es werden die folgenden Pkw-Konzepte untersucht:

- Pkw mit Verbrennungsmotor, ICV
- Parallelhybrid-Pkw mit Verbrennungsmotor und Batterie, PAH
- Elektro-Pkw mit Batterie, BEV
- Elektro-Pkw mit Brennstoffzellen und Batterie, FCV

Kraftstoffverbrauchsrelevante Fahrzeugparameter, wie Widerstandsbeiwerte, Fahrzeugmasse und Getriebeübersetzungen werden einheitlich festgelegt oder mit Hilfe einheitlicher Verfahren bestimmt. Für die Antriebe kommen neben dem physikalischen Rad-Straßenmodell Kennfelder zur Beschreibung der Antriebsmaschinen zur Anwendung. Batterien werden auf der Grundlage eines Ersatzschaltbildes abgebildet. Bei Brennstoffzellen wird das Strom-Spannungsverhalten mittels Kennlinie hinterlegt. Zur Bestimmung des Leistungsbedarfs der Nebenverbraucher werden Massen und Energiebilanzen der Energiewandler berücksichtigt. Besonderer Wert wird auf die zeitabhängige Beschreibung elektrischer Leistungen im Bordnetz und auf die Entwicklung optimaler Betriebsstrategien gelegt. Der Leistungsbedarf der Heizung oder Kühlung wird mit Hilfe einer dafür entwickelten Modellkomponente abhängig von Umgebungsbedingungen und Fahrzeuggeschwindigkeit bestimmt (Abb. 55).

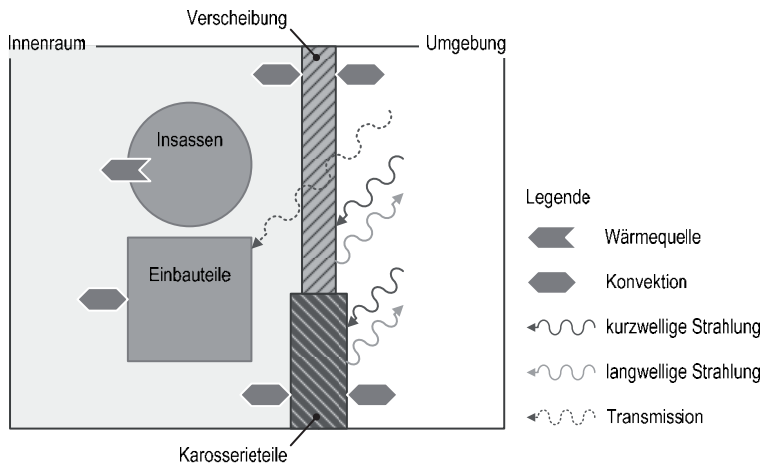


Abb. 55: Vereinfachtes Modell des Fahrzeuginnenraums und Benennung der berücksichtigten Wärmeströme

Für einen simulierten Pkw des C-Segments lassen sich mit diesem Modell maximal 4,3 kW Heizleistung und 2,2 kW Kühlleistung angeben. Diese Werte gelten für -15 °C im Heizfall und 36 °C im Kühlfall und eine Fahrgeschwindigkeit von 18 km h⁻¹. Zur Minimierung des Kraftstoffbedarfs werden im Rahmen der Betriebsstrategie optionale Betriebspunkte von Wandlern bezüglich der Energiebilanz des Gesamtsystems bewertet. Als optimal ermittelte Betriebspunkte werden als Sollwerte der Antriebskomponenten vorgegeben. Bei hybriden Systemen wird die Betriebsstrategie durch eine Speicherstrategie ergänzt. Ergebnisse der Analyse werden für die erste Jahreshälfte 2013 erwartet.

3.6.2.2 Post-Combustion Carbon Capture (PCC) mit Polymermembranen

Es wurde eine ausführliche Literaturrecherche für CO₂-selektive Membranen durchgeführt. Gummiartige Blockcopolymere (z.B. Pebax® und Polyactive®) behalten ihre Trennleistung in Anwesenheit von Wasserdampf. Ihre großtechnische Produktion erlaubt heute die Massenfabrication von Gastrennmembranen. Die PVAm/PVA Facilitated Transport Membrane ist ein vielversprechender glasartiger Kandidat aufgrund der hohen CO₂/N₂ Trennleistung für feuchte Feedströmung. Trotz der Bemühungen, den Gastransport dieser Polymere zu verbessern, zeigten eigene Rechnungen, dass die CO₂ Durchlässigkeit zu gering für die PCC-

Anwendung ist. Ein Merkmal aller Polymermembranen ist, dass eine Erhöhung der Temperatur die CO₂-Permeanz vergrößert, aber die CO₂/N₂ Permselektivität verringert. Eine frühere Untersuchung für ein binäres Feedgas (14 mol% CO₂ + 86 mol% N₂) wurde auf reales, feuchtes Rauchgas ausgedehnt. Dabei wurde die Polyactive®Membran (Tab. 7) eingesetzt. Die Betriebsparameter entsprechen denen des Referenzkraftwerks NRW (Tab. 8).

Temperatur		50 °C	30 °C	25 °C
Permeanz [Nm ³ /m ² hbar]	CO ₂	5	4,3	3
	H ₂ O	15	43,3	53
Permselektivität	CO ₂ /N ₂	25	36	50
	O ₂ /N ₂ Ar/N ₂	2,8	2,8	2,8

Tab. 7: Eigenschaften der Polyactive® Membran

Leistung Brutto / Netto	600 / 555 MW		
Nettowirkungsgrad	45,9 %		
Dampfparameter	285 bar/ 600 °C / 620 °C		
Kohle	Klein Kopje		
Rauchgasdruck	1,05 bar		
Volumenstrom	1,6 Mio. Nm ³ /h		
mol%	50 °C	30 °C	25 °C
CO ₂	13,5	14,7	14,9
N ₂	70,1	76,4	77,2
O ₂	3,7	4,0	4,0
H ₂ O	11,9	4,0	3,0
Ar	0,8	0,9	0,9

Tab. 8: Betriebsparameter und Raugaszusammensetzung RKW-NRW

Es folgen beispielhaft Ergebnisse für eine Unterdruck-Membrankaskade (Abb. 56). Um die Temperatur einzustellen, wird das Rauchgas vor dem Membranprozess abgekühlt.

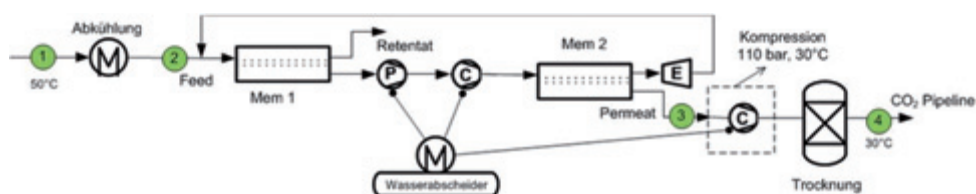


Abb. 56: Membrankaskade, Permeatkompression mit 4/3 Kühlstufen vor/nach Membran 2

Wegen der hohen Durchlässigkeit für Wasserdampf, hat die Temperatur nun, im Unterschied zum binären Gas, einen großen Einfluss auf den Energieverbrauch. Für nicht zu hohe CO₂-Abtrenngrade hat die Membrankaskade nur bei 25 °C und 30 °C noch energetische Vorteile gegenüber der MEA-Wäsche. Andererseits hat die Dampfpermeation einen Spüleffekt, der den CO₂-Abtrenngrad bei vorgegebener Membranfläche und gleichem Vakuum gegenüber dem binären Gas erhöht. Bei einem Abtrenngrad von ca. 80 % ist die benötigte Membranfläche bei 25 °C mit 4,9 m²/kW_{el} 1,5-mal so hoch wie bei 50 °C. Dies wird in Abb. 57 anhand

der Nettowirkungsgradverluste dargestellt. Es ist eine wirtschaftliche Bewertung geplant, die das Moduldesign und die Druckverluste mit einbezieht.

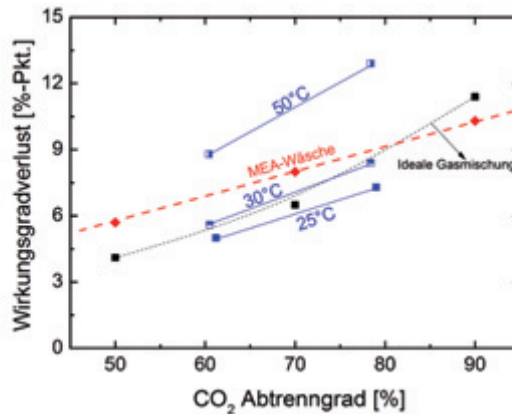


Abb. 57: Netto-Wirkungsgradverlust: Polyactive®Membrankaskade, reales Rauchgas

3.6.2.3 Membranbasierter Oxyfuel-Prozess zur Kohlendioxidabtrennung

Oxyfuel-Prozesse nutzen die Entfernung des Stickstoffs aus der Verbrennungsluft, um ein weitgehend aus CO₂ bestehendes Rauchgas zu erhalten. Die kryogene Luftzerlegung ist Stand der Technik. Ihr Energiebedarf beträgt je nach Reinheit zwischen 0,169 und 0,245 kWhel/kgO₂. In dem hier untersuchten Membranverfahren wird die Triebkraft für den Sauerstofftransport mittels Vakuum bereitgestellt (Abb. 58).

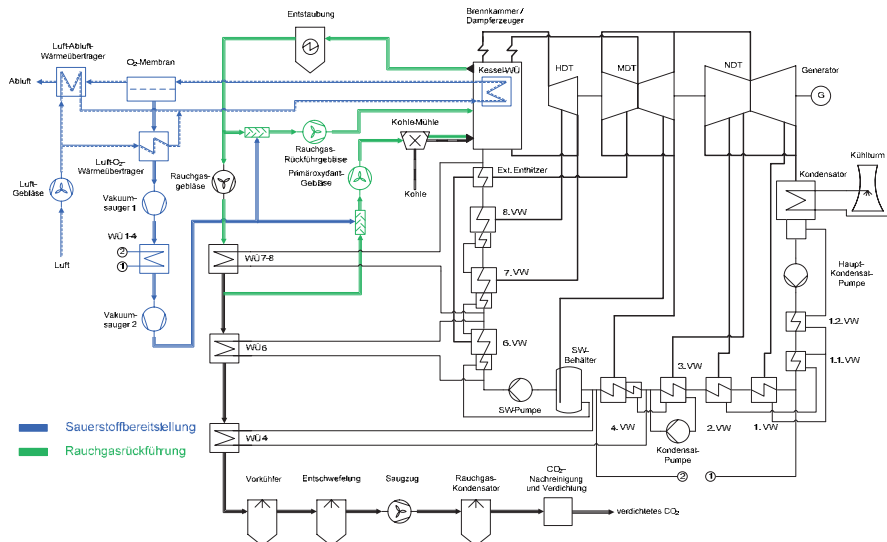


Abb. 58: Schaltung des simulierten Oxy-Vac-Jül-Konzeptes

Die Frischluft wird durch die Wärmerückgewinnung aus Abluft und Sauerstoff erwärmt. Die Grädigkeiten am heißen Ende betragen 43 K. Die Endaufheizung der Frischluft durch das Rauchgas findet oberhalb des Feuerungsraumes statt. Die Analyse basiert auf dem Steinkohle-Referenzkraftwerk NRW. Die Vakuumsauger-Wirkungsgrade betragen 75 % isentrop und 95 % mechanisch/elektrisch. Die Rauchgaswärmenutzung ist durch den Säuretaupunkt von 153 °C beschränkt. Der Rauchgasweg ab dem Vorkühler entspricht dem der Vattenfall-Pilotanlage.

Der Nettowirkungsgrad weist ein flaches Maximum bei einem Sauerstoffabtrenngrad von 60% auf und liegt hier bei 39,3 % inkl. CO₂-Verdichtung auf 200 bar (Abb. 59). Hier beträgt der Wirkungsgradverlust 6,6 %-Punkte gegenüber dem Referenz-Kraftwerk NRW. Bei geringeren Sauerstoffabtrenngraden überwiegen Verluste durch die verlorene Wärme des Abluftstromes und durch die Leistung des Luftgebläses, bei höheren Abtrenngraden überwiegen Verluste durch den Vakuumsauger. Der spezifische Aufwand der Sauerstoffbereitstellung beträgt damit 0,12 kWh_{el}/kg_{O₂} und liegt so deutlich unter dem der kryogenen Luftzerlegung. Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckverhältnisses von 1,1 auf 1,3 erfordert ein tieferes Vakuum (76 anstelle von 89 mbar). Dadurch verschlechtert sich der Nettowirkungsgrad des Prozesses im optimalen Punkt um 0,25 %-Punkte (Abb. 59). Eine Veränderung des Druckverlustes auf der Luft-Abluft-Seite von 2 % auf 3 % des Eingangsdruckes reduziert den Nettowirkungsgrad des Prozesses im optimalen Auslegungspunkt um 0,25 %-Punkte.

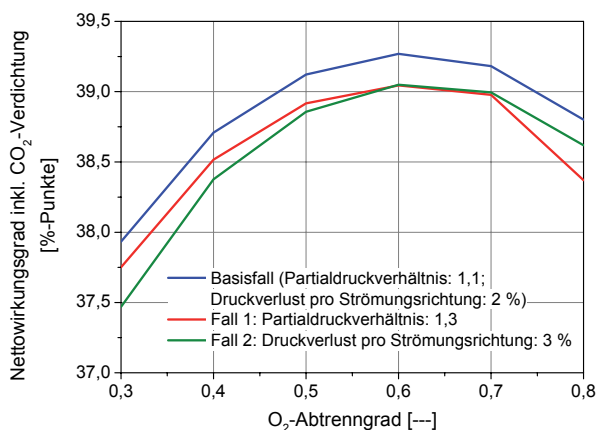


Abb. 59: Nettowirkungsgrad in Abhängigkeit vom Sauerstoffabtrenngrad

3.6.2.4 Pre-Combustion Carbon Capture mit Wassergas-Shift-Membranreaktoren

Der Integrated Gasification Combined Cycle (GuD-Prozess mit integrierter Kohlevergasung, IGCC) stellt einen hocheffizienten Verstromungsweg für feste Brennstoffe dar. Er bietet die Möglichkeit, das im Vergasungsprozess entstehende Kohlenmonoxid mittels Wassergas-Shift-Reaktion unter Zugabe von Dampf zu CO₂ umzuwandeln und dieses vor der Verbrennung abzutrennen. Der Fokus der Arbeit liegt auf der Konzipierung und Simulation von Prozessvarianten zur verlustarmen CO₂-Abtrennung. Als Vergleichsbasis wurde sowohl ein Referenz-IGCC ohne CO₂-Abtrennung als auch eines mit Selexol-Wäsche berechnet. Dies ist ein bereits großtechnisch eingesetztes, physikalisches Absorptionsverfahren zur Abtrennung von CO₂. Die Berechnungen mittels Aspen Plus und EpsilonProfessional resultierten in

einem Gesamtwirkungsgrad von 48,0 % für das Referenz-IGCC und 38,4 % für das Selexol-IGCC mit CO₂-Kompression auf 120 bar, was einem Verlust von 9,6 %-Punkten entspricht. Zur dessen Reduktion wurde ein Konzept auf Basis eines Wassergas-Shift-Membranreaktors entwickelt, welcher die Umwandlung des Kohlenmonoxids zu CO₂ und die Wasserstoff-Abtrennung mittels einer H₂-selektiven Membran kombiniert (Abb. 60).

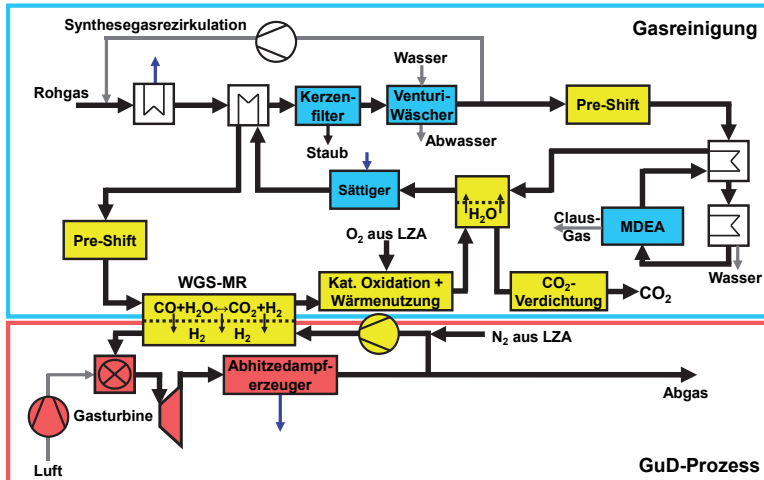


Abb. 60: IGCC-Prozess mit WGS-MR und Membran zur Dampfzirkulation

Damit kann die Dampfmenge reduziert und gleichzeitig der CO-Umsatz gesteigert werden. Durch die Spülung der Permeatseite mit inertem Gas bei gleichem Absolutdruck, die das H₂-Partialdruckgefälle erzeugt, wird die Verdichtung des Wasserstoffs vermieden. Als Spülgas dient hier das Abgas des GuD-Prozesses, das wegen der großen Menge durch Aufnahme der Reaktionswärme die Temperatur entlang der Membran vergleichmäßigt. Bei einem H₂O/CO-Verhältnis von 1,3 wird der Wirkungsgradverlust insgesamt auf 4,7 %-Punkte reduziert.

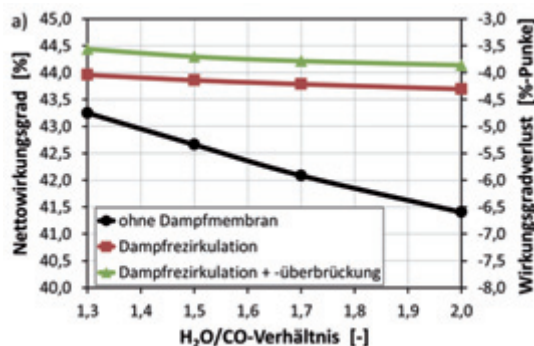


Abb. 61: Gesamtwirkungsgrad des IGCC mit WGS-MR für verschiedene Varianten

Weitere Verbesserungen könnten mit Hilfe exklusiv-wasserdampf-permeablen Membranen erzielt werden. Ein Einsatz zur Rezirkulation des im Retentat verbleibenden Wasserdampfes zwecks Vorbefeuchtung des Synthesegase vor der Wasserzufuhr würde zu einer weiteren

Erhöhung des Wirkungsgrades um 0,7 %-Punkte im Auslegungsfall führen (Abb. 61). Außerdem wird eine schadlosere Erhöhung des Dampfüberschusses ermöglicht, was zur Vermeidung von Rußbildung erforderlich werden kann. Auch ein Einsatz zur Überbrückung der kalten Entschwefelung erscheint sinnvoll: die Vermeidung der Dampfkondensation ergibt eine Verbesserung um 0,4 %-Punkte. Somit könnte der Wirkungsgradverlust insgesamt auf 3,6 %-Punkte reduziert werden, so dass ein Gesamtwirkungsgrad von 44,4 % resultiert.

3.6.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. Dr. D. Stolten	3076 d.stolten@fz-juelich.de	Abteilungsleiter (komm.): Energiestrategie, Wasserstoff, Emissionsvermeidung
T. Grube	5398 th.grube@fz-juelich.de	Fahrzeugsimulation, Analyse der Energieträgerbereitstellung & Prozessketten
B. Kumar	9743 b.kumar@fz-juelich.de	Alkalische Elektrolyseure als Windstromspeicher: Einbindung & Betriebsweise
S. Luhr	6689 s.luhr@fz-juelich.de	Polymermembranmodule für die CO ₂ -Abtrennung
J. Nazarko	3742 j.nazarko@fz-juelich.de	Kraftwerkskonzepte zur CO ₂ -Abtrennung: Oxyfuel, MEA-Wäsche
A. Otto	4113 a.otto@fz-juelich.de	O ₂ -Transport-Membranmodule, CO ₂ -Nutzung in der chemischen Industrie
M. Robinius	3077 m.robinus@fz-juelich.de	Betreiberkonzepte und Kosten der Wasserstoffinfrastruktur
S. Schiebahn	8731 s.schiebahn@fz-juelich.de	Kraftwerkskonzepte zur CO ₂ -Abtrennung: Pre-Combustion Capture, Power-to-Gas Konzepte & THG-Reduktion
Fr. V. Tietze	4113 v.tietze@fz-juelich.de	Stationäre Wasserstoffspeicher & Infrastrukturmodellierung (Netz,...)
Fr. L. Zhao	4064 l.zhao@fz-juelich.de	Kraftwerkskonzepte zur CO ₂ -Abtrennung: Trennung mit Polymermembranen

3.6.4 Wichtige Veröffentlichungen

Wichtige Veröffentlichungen

Grube, Th.; Schindler, V.; Stolten, D.

Potential der Stromnutzung in Pkw-Antrieben zur Reduzierung des Kraftstoffbedarfs
In proceedings: Innovative Fahrzeugantriebe 2012, Dresden, VDI Verlag GmbH Düsseldorf
 VDI-Berichte 2183, ISBN, 2012

Low, B. T.; Zhao, L.; Merkel, T.; Weber, M.; Stolten D.

A parametric study of the impact of membrane materials and process operating conditions on carbon capture from humidified flue gas

Journal of Membrane Science DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.014>

Baufumé, S.; Grüger, F.; Grube, T.; Krieg, D.; Linssen, J.; Weber, M.; Hake, J-F.; Stolten, D.

GIS-based scenario calculations for a nationwide German hydrogen pipeline infrastructure

Accepted for publication in International Journal of Hydrogen Energy

Nazarko, J.; Otto, A.; Herbergs, A.; Weber, M.; Stolten, D.

Auslegung einer membranbasierten Luftzerlegungsanlage für ein Oxyfuel-Kraftwerk

In Beckmann, Hurtado Kraftwerkstechnik 4, TK-Verlag, 2012, 978-3-935317-87-0

Dissertationen

Krieg, D.:

Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff

Schriften des Forschungszentrums, Reihe Energie & Umwelt, Band 144, ISBN: 978-3-89336-800-6

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. E. Riensche	1.2501	IGCC-Kraftwerk in einem Wassergas-Shift-Membranreaktor (WGS-MR) sowie Verfahren zum Betreiben eines solchen IGCC-Kraftwerks mit Spülgas
Dr. E. Riensche	1.2584	Verfahren zum Betreiben zweier Teilprozesse mit unterschiedlichen Wasserdampfanforderungen in einem Gesamtprozess
Dr. E. Riensche	1.2585	Verfahren zum Betreiben eines Wasserdampf benötigten Teilprozesses in einem Gesamtprozess

Erteilte Patente:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. E. Riensche	1.2366	Membran-Kraftwerk und Verfahren zum Betreiben eines solchen

3.7 Analytik

3.7.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Im Bereich des Physikochemischen Brennstoffzellenlabors sollen grundlegenden Struktur/Wirkungsbeziehungen komplexer Vorgänge in elektrochemischen Energiewandlern wie Brennstoffzellen untersucht werden, um Wege zu deren Verbesserung aufzuzeigen. Es werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Zellkomponenten wie auch von Modellzellen untersucht. Zum Einsatz kommen *in-situ*- und/oder ortsaufgelösten Methoden zur Analyse von Strukturen und Effekten:

- Bildgebende und ortsaufgelöste Analysemethoden (REM/ EDX, CLSM, Lichtmikroskopie, MS zur Katalysatorcharakterisierung)
- Spektroskopische Methoden (Raman, IR)
- Thermochemische und mechanische Analysemethoden (TGA, DSC, Elastizitäts-/Dehnungsmessungen, BET, Porosimetrie, Kontaktwinkelmessungen)
- Elektrochemische Analysemethoden (EIS, CV, Leitfähigkeit)

Die Methoden werden den Fragestellungen angepasst und weiterentwickelt. Ziel ist zum einen der Kontrolle und Bestimmung mechanischer und thermochemischer Tauglichkeitsvoraussetzungen für den Einsatz in Brennstoffzellen. Zum anderen ist das Ziel die Aufklärung grundlegender mikroskopischer Mechanismen die z.B. verantwortlich sind für Redoxkinetik der Elektroden oder den Ionentransport in den Elektrolytmembranen und deren Abhängigkeit von Betriebsparametern.

3.7.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.7.2.1 Spektroskopische *ex-situ* Charakterisierung von phosphorsäuredotierten Polybenzimidazolmembranen

Phosphorsäuredotierte Polybenzimidazole (PBI) gehören zu den am meisten verwendeten Membranmaterialien für die Anwendung in Hochtemperaturpolymerbrennstoffzellen (HT-PEFC). Die für die Funktion der Zelle notwendige Protonenleitfähigkeit ist stark abhängig von der Temperatur, vom H_3PO_4 -Dotierungsgrad und vom Wassergehalt, d.h. vom Wasserdampfpartialdruck im Gasraum der Zelle. Trotz der Tatsache das damit Betriebsparameter wie elektrische Last, Brenngas- und Luftstrom über den Wassergehalt der Membran stark die elektrische Leistung der Zelle beeinflussen ist wenig über die chemischen Gleichgewichte im ternären Systems $\text{PBI} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ als Funktion der Zusammensetzung bekannt. Dies schließt auch die Protonenübertragungsprozesse zwischen H_3PO_4 , H_2O und dem Polymer, sowie die für eine bestimmte H_3PO_4 -Dotierung und Wassergehalt dominierenden Leitungsmechanismus ein. Ebenso ist wenig über die möglichen Kondensationsgleichgewichte der Phosphorsäure zu langkettigen Polysäuren wie z.B. Diphosphorsäure bekannt.

In Zusammenarbeit mit der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) sind ramanspektroskopische Studien durchgeführt worden, um die chemischen Wechselwirkungen zwischen H_3PO_4 , H_2O und PBI als Funktion des H_3PO_4 -Dotierungsgrades zu untersuchen. Es sind Ramanuntersuchungen an quervernetzten und unvernetzten AB-PBI vorgenommen worden (Abb. 62, links). *Ex-situ*-Untersuchungen im Wellenzahlbereich zwischen $500 - 2.000 \text{ cm}^{-1}$

liefern Informationen über die Einlagerung von H_3PO_4 - und H_2O -Molekülen zwischen den Polymerketten und die Ausbildung von H-Brücken mit den Imidazoleinheiten der Ketten. Durch Vergleich mit Literaturdaten für analoge Strukturen ist eine Zuordnung der Signalgruppen zu spezifischen Schwingungsmoden gelungen. Für Dotierungsgrade mit entsprechend mehr als zwei H_3PO_4 -Molekülen pro Imidazoleinheit treten Ramansignale auf, die sich nicht direkt an das Polymer gebundenen H_3PO_4 -Molekülen zuordnen lassen (Abb. 62, rechts).

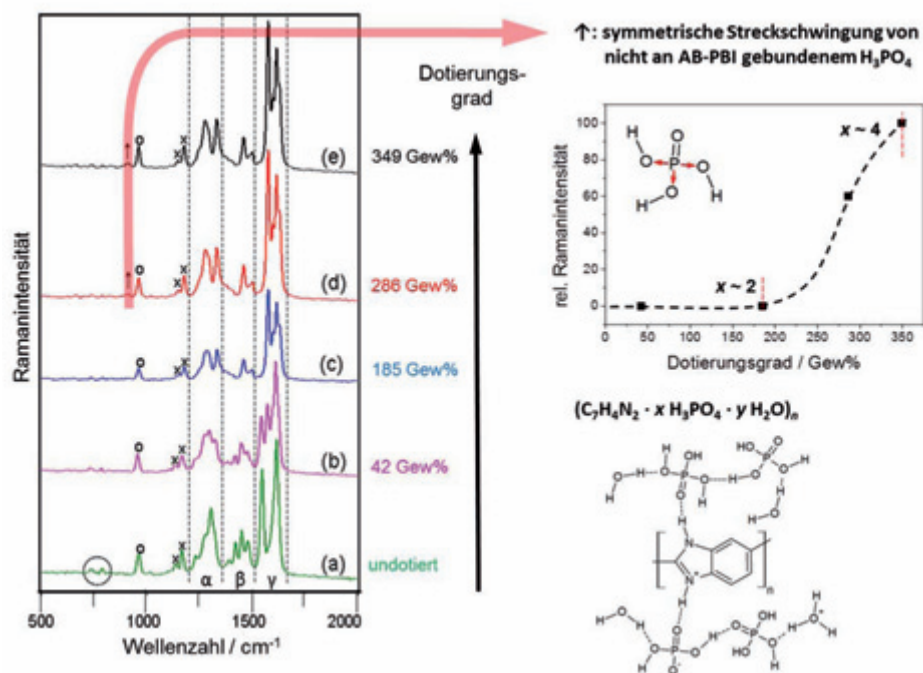


Abb. 62: FT-Ramanspektren von (a) undotierten AB-PBI und (b)-(e) mit ansteigendem H_3PO_4 -Gehalt dotierten AB-PBI (links); Intensitätszunahme des Ramansignals der nicht an AB-PBI gebundenen H_3PO_4 -Moleküle (rechts oben); Struktur von AB-PBI mit H-Brückennetzwerk für einen Dotierungsgrad von $x = 4$ (rechts unten)

Weitere Informationen zur mikroskopischen Struktur konnten über kernresonanzspektroskopische Studien in Zusammenarbeit mit dem Institut für komplexe Systeme (ICS-6) und der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) erhalten werden. Erste ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen wurden zunächst an in Dimethylacetamid gelösten unvernetzten *m*-PBI durchgeführt (Abb. 63, links). Alle Protonengruppen bzw. C-Atomgruppen und deren gegenseitigen Kopplungen konnten eindeutig zugewiesen werden. Es zeigt sich eine temperaturabhängige Verschiebung und Verbreiterung des Resonanzsignals k für das Proton am Imidazol-N (Abb. 63, rechts). Dies wird durch eine zunehmende Geschwindigkeit für den tautomeren Protonenaustausch zwischen den beiden Imidazol-N verursacht. Die starke Verbreiterung der Resonanzsignale der C-Atome b, i und j geht auch auf die Tautomerie im Imidazolring zurück.

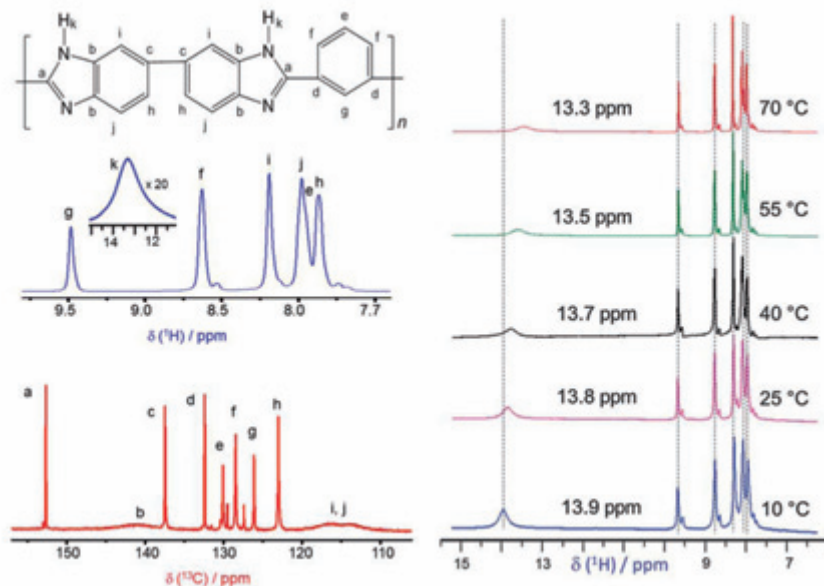


Abb. 63: Struktur der Wiederholungseinheit von *m*-PBI (links oben); ^1H -NMR-Spektrum (links mitte) und ^{13}C -NMR-Spektrum (links unten) von *m*-PBI gelöst in Dimethylacetamid bei einer Temperatur von 70 °C mit Zuordnung aller Resonanzsignale; Temperaturabhängige Verschiebung des Resonanzsignals des Imidazol-N-H-Protons (rechts)

Neben ^1H - und ^{13}C - sowie auch ^{31}P -NMR-Untersuchungen des in Phosphorsäure vollständig gelösten Polymers sind Festkörper-NMR-Untersuchungen des gequollenen Polymers in Arbeit bzw. geplant. Erste ^{31}P -NMR-Untersuchungen zeigen, dass direkte Wechselwirkungen zwischen den H_3PO_4 -Molekülen erst bei hohen Dotierungskonzentrationen auftreten, d.h. wenn im Mittel mehr als zwei H_3PO_4 -Moleküle pro Imidazoleinheit vorliegen. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den Ramanuntersuchungen bezüglich des Vorliegens von nicht direkt an den Polymerketten gebundener Phosphorsäure. Die Studien sind in Zusammenarbeit mit dem ICS-6/Forschungszentrum Jülich und dem Department für Chemie der Universität Padua/Italien durchgeführt worden.

3.7.2.2 Elektrische Leitfähigkeiten im System $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Polybenzimidazol (PBI)}$

Für ein fundamentales Verständnis der Vorgänge in einer phosphorsäurebasierten Brennstoffzelle wie der HT-PEFC ist neben dem Verständnis der mikroskopischen Struktur und der Eigenschaften des dort eingesetzten ternären Elektrolytsystem $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{PBI}$ auch die auch genaue Kenntnis der Eigenschaften des binären Teilsystems $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ essentiell. So sind detaillierte Leitfähigkeitswerte für den Arbeitstemperaturbereich der HT-PEFC von 140 – 200 °C wünschenswert, um mittels Modellierung vorhandene Systeme weiter optimieren zu können. Desweiteren wurden bei Änderungen von Betriebsparameter wie elektrische Last, Brenngas- und Luftstrom verhältnismäßig lange Zeiten für die Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes beobachtet. Ursachen können in der Austauschkinetik von Was-

serdampf mit der dotierten Membran als auch mit der in den Elektroden frei vorliegenden Phosphorsäure liegen. Eine Rolle werden auch Diffusionsprozessen und die Bildungskinetik von polykondensierten Phosphorsäuren spielen. Es gibt es bis dato noch keine befriedigende Antwort. Zur Untersuchung des Teilsystems $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ wurde daher in Zusammenarbeit mit der Abteilung Glasbläserei der Zentralabteilung Technologie (ZAT) eine Leitfähigkeitszelle aus Quarzglas entwickelt und realisiert (Abb. 64).

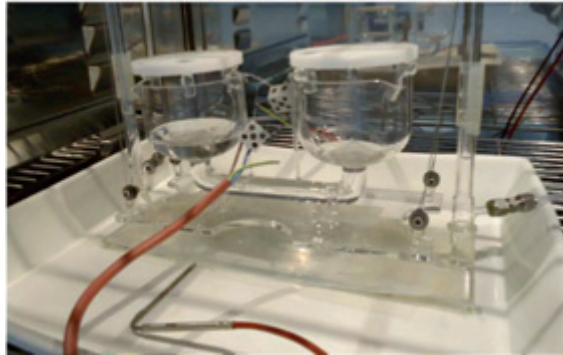


Abb. 64: 4-Punkt-Zelle zur Messung der temperatur- und wasserdampfpartialdruckabhängigen Leitfähigkeit von Phosphorsäure

Mit dieser Zelle können 4-Punkt-DC- und AC-Leitfähigkeitsmessungen (Impedanzmessungen) unter den Betriebsbedingungen einer HT-PEFC, d.h. bis über $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ und variablen Wasserdampfpartialdruck vorgenommen werden. Die Messungen werden in einer Klimakammer durchgeführt, in der Luftfeuchte und Temperatur konstant gehalten werden. Es sind Messungen mit Feuchten bis zu einem Taupunkt knapp unter $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ möglich, was aber auch den Maximalbedingungen in einer atmosphärisch betriebenen HT-PEFC entspricht. Um eine gleichmäßige Durchmischung in der Messzelle bei der Gleichgewichtseinstellung mit der Atmosphäre zu erreichen, wurde ein pneumatischer Wippmechanismus – ebenfalls zusammen mit der Glasbläserei der ZAT – entwickelt. Ein Problem stellen die extremen Betriebsbedingungen in der Klimakammer dar. Nach ausführlichen Tests und Kalibrierungen stehen nun erste Daten zur Verfügung.

In der (gut) durchmischten Messzelle findet für die gemessene Leitfähigkeit bei einer Änderung der Parameter Temperatur- und Wasserdampfpartialdruck eine exponentielle Annäherung an den neuen Gleichgewichtswert. Wie zu erwarten folgt die Wasseraufnahme/-abgabe der Phosphorsäurelösung einer Kinetik 1. Ordnung. Der Gleichgewichtswert der Leitfähigkeit kann daher sehr genau durch Anpassung eines einfachen Exponentialansatzes ermittelt werden. Die Übereinstimmungen bei Wiederholungsmessungen waren besser 1%. Die ersten Ergebnisse zeigen eine starke Zusammensetzungsabhängigkeit für die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, d.h. für die Wasserdampfaustauschkinetik.

Zusätzlich wurde der Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt, so dass elektrische Leitfähigkeit, Wasserdampfpartialdruck und Säurekonzentration in der Lösung kombiniert werden können. Die ersten Messungen bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestätigen ein Leitfähigkeitsmaximum zwischen 50 und 58 Gew% H_3PO_4 bzw. einen Wasserdampfpartialdruck zwischen 140 und 440 mbar (Abb. 65). Dies entspricht einem molaren Verhältnis von 1:5 bis 1:4 zwischen H_3PO_4 und H_2O .

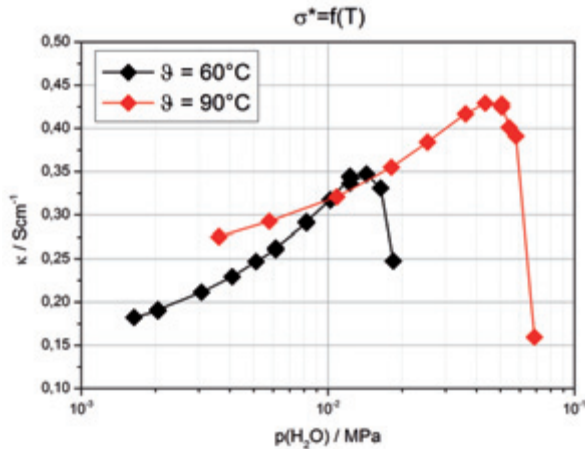


Abb. 65: Temperatur- und wasserdampfpartialdruckabhängige Leitfähigkeit von Phosphorsäure nach Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen

3.7.2.3 Ortsaufgelöste Messungen

In einer Brennstoffzelle findet unter bestimmten Betriebsbedingungen eine Aktivitätsdegradation des Edelmetallkatalysators in der Elektroden-schicht statt. Besonders kritische Betriebsbedingungen sind hierbei der lastfreie Zustand (offene Zellspannung) und eine Brennstoffverarmung einer einzelnen Zelle in einem Stack. Zur Untersuchung derartiger Prozesse ist eine möglichst lokal aufgelöste Aktivitätscharakterisierung von Elektrodenkatalysatorschichten notwendig.

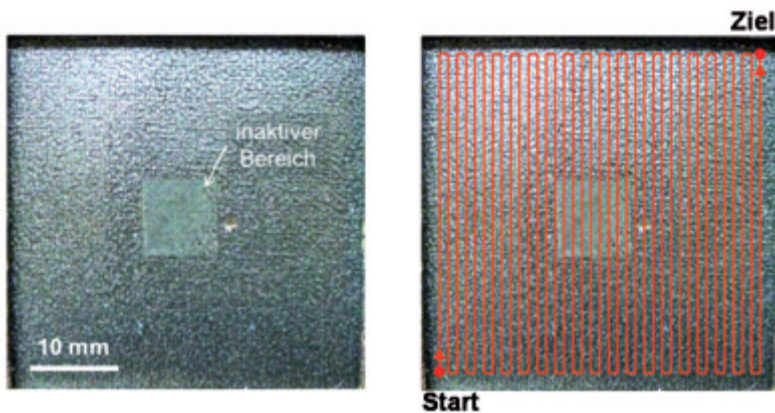


Abb. 66: Kathoden-GDE, Ansicht der Katalysatorschicht; katalytisch inaktiver Bereich in der Mitte (links); Schematische Darstellung des mäanderförmigen Scanmusters mit 37 x 37 = 1.369 Messpunkte, 1 mm Schrittweite und 45 s Haltezeit pro Messpunkt (rechts)

Mit Hilfe der ortsaufgelösten Massenspektrometrie (SRMS) wurde automatisiert die örtliche Verteilung der heterogen-katalytischen Aktivität einer Kathoden-GDE einer DMFC, beste-

hend aus 3 Lagen, d.h. Kohlegewebe, Microlayer (Vulcan Ruß + PTFE) und der Katalysatorschicht (JM HiSPEC 13100 Pt/C-Katalysator + Nafion). bestimmt. Um den Unterschied zwischen katalytisch aktiven und inaktiven Bereichen zu verdeutlichen, wurde zusätzlich ein etwa 1 cm² großer, inaktiver Bereich ohne Pt-Katalysator in der Mitte der Kathoden-GDE präpariert, wie Abb. 66 zeigt. Als heterogen katalysierte Reaktion diente die Wasserstoffoxidation. Sie hat im Gegensatz zur Methanoloxidation den Vorteil, auch für Anodenkatalysatoren verwendet werden zu können (s. weiter unten). Dabei wurde ein Eduktgas mit der Zusammensetzung: 99.0 % He / 0.5% H₂ / 0.5% O₂ und einer Durchflussrate von 20 ml/min. verwendet. Die Oberflächentemperatur der Probe betrug 105 °C. Über die etwa 4 x 4 cm² große Probenfläche wurde ein mäanderförmiger Scan mit insgesamt 37 x 37 = 1.369 Messpunkten bei einer Haltezeit pro Messpunkt von 45 s und einer gesamten Messdauer von ca. 17 h durchgeführt (Abb. 66, rechtes Bild).

Wie aus Abb. 67 in Aufsicht (links) und 3-D-Darstellung (rechts) ersichtlich ist, wurden im Vergleich der aktiven und inaktiven Bereiche Konzentrationsunterschiede des Wasserstoffs von bis zu 2.000 ppm gefunden.

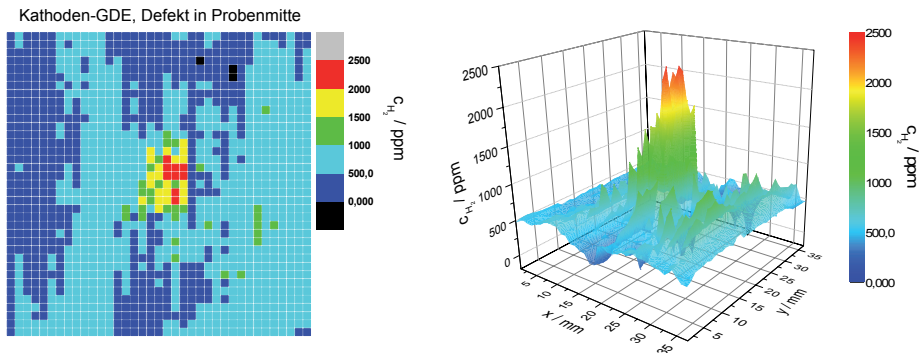


Abb. 67: Wasserstoffkonzentrationsverteilung als Ergebnis des in Abb. 66 beschriebenen Flächenscans einer Kathoden-GDE

Die Wasserstoffoxidation wurde auch zur Untersuchung der lokalen heterogen katalytischen Aktivität von PtRu in DMFC-Anoden-GDEs eingesetzt. Die Anoden-GDE besteht aus 3 Lagen, d.h. Kohlegewebe, Microlayer (Vulcan Ruß + PTFE) und der Katalysatorschicht (JM HiSPEC 12100 PtRu/C-Katalysator + Nafion). Aus der Mitte der GDE wurde ein kreisförmiges Loch mit 9 mm Ø ausgestanzt und in dieses ein gleich großes, kreisrundes und katalytisch inaktives Stück einer GDL (Microlayer auf Vlies) eingesetzt (Abb. 68, links). Anschließend wurde bei den gleichen Betriebsbedingungen, wie oben beschrieben, ein Linien-scan von der inaktiven Probenmitte zum linken, aktiven Probenrand mit 17 äquidistanten Punktmessungen entlang der in Abb. 68 (links) gezeigten, roten Linie durchgeführt. Die erhaltenen lokalen Wasserstoffkonzentrationen und die Verfahrtiefe in z-Richtung sind im rechten Bildteil von Abb. 68 als Funktion von x aufgetragen. Beim Übergang vom inaktiven zum aktiven Zellbereich sinkt die Wasserstoffkonzentration signifikant um etwa 70 % entsprechend einer Differenz von ca. 1.000 ppm ab.

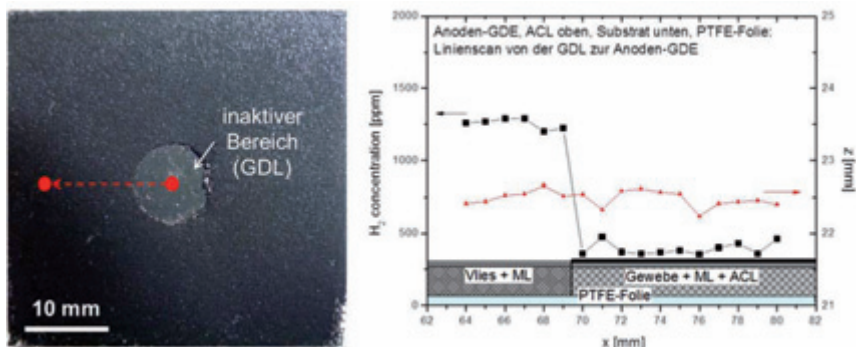


Abb. 68: Linienscan (gestrichelte rote Linie) auf einer Anoden-GDE mit 17 Messpunkten, 1 mm Schrittweite und 3 min. Haltezeit (links); Wasserstoffkonzentration und Höhenprofil z (je größer der z -Wert, desto tiefer die Sondenspitze) entlang des Linienscans (rechts)

3.7.3 Mitarbeiter und Tätigkeitfelder

Name	Tel. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
PD. Dr. C. Korte	9035 c.korte@fz-juelich.de	Leitung der Abteilung Physikochemisches Brennstoffzellenlabor
T. Bergholz	1891 t.bergholz@fz-juelich.de	Systembewertung: Li-Akkumulatoren in verschiedenen Anwendungsfeldern, Alterungsprozesse
Fr. Dr. F. Conti	9568 f.conti@fz-juelich.de	Spektroskopische Untersuchungen: Raman, IR, NMR
Dr. H. Echsler	8710 h.echsler@fz-juelich.de	Bildgebende Analysemethoden: REM / EDX, CLSM
J. Keppner	1891 j.keppner@fz-juelich.de	Grundlagenuntersuchungen zu Ionenleitung und Diffusion entlang Phasengrenzen in SOFC-Materialien
Fr. K. Klafki	1895 k.klafki@fz-juelich.de	Konventionelle Probenpräparation
Fr. T. Mandt	1891 t.mandt@fz-juelich.de	Degradationsprozesse in der SOFC, Korngrenzdiffusion von Sr in CGO-Barrierschichten
Dr. J. Wackerl	6228 j.wackerl@fz-juelich.de	Physikalische Eigenschaften: DSC, TGA, mechanische Eigenschaften, Leitfähigkeit
K. Wedlich	9763 k.wedlich@fz-juelich.de	Elektrische Charakterisierung von Li-Akkumulatoren, Alterungsprozesse
Dr. K. Wippermann	2572 k.wippermann@fz-juelich.de	Alterungsmechanismen in der DMFC, elektrochemische Untersuchungen, orts aufgelöste Messungen

Wichtige Veröffentlichungen

Wippermann, K.; Schröder, A.

Neutron radiography for the investigation of reaction patterns in direct methanol fuel cells

Chapter No. 8 in: Polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cell technology: In situ characterization techniques for low temperature fuel cells (Vol. 2), Edited by C Hartnig, Chemetall GmbH and C Roth, Technische Universität Darmstadt, Germany, Woodhead Publishing Series in Energy No. 31, Sawston 2012, pp. 2, ISBN 1-84569-774-X, ISBN-13: 978-1-84569-774-7

Korte, C.

Phosphoric acid, an electrolyte for fuel cells - Temperature and composition dependence of vapor pressure and proton conductivity

Chapter No. 12 in: Fuel Cells Science and Engineering – Materials, Systems, Processes and Technologies (Vol. 1), Edited by D. Stolten and B. Emonts, Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie und Klimaforschung (IEK-3), Wiley-VCH, Weinheim 2012, pp.335-359, ISBN: 978-3-527-33012-6

Wackerl, J.

Analytics of Physical Properties of Low-Temperature Fuel Cells

Chapter No. 19 in: Fuel Cells Science and Engineering – Materials, Systems, Processes and Technologies (Vol. 1), Edited by D. Stolten and B. Emonts, Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie und Klimaforschung (IEK-3), Wiley-VCH, Weinheim 2012, pp.521-536, ISBN: 978-3-527-33012-6

Conti, F.; Majerus, A.; Di Noto, V.; Korte, C.; Lehnert, W.; Stolten, D.

Raman study of the polybenzimidazole-phosphoric acid intercalations in membranes for fuel cells

Phys. Chem. Chem. Phys. **14** (2012) 10022–10026.

Conti, F.; Willbold, S.; Mammi, S.; Korte, C.; Lehnert, W.; Stolten, D.

Carbon NMR investigation of the polybenzimidazole-dimethylacetamide interactions in membranes for fuel cells

New J. Chem., **37** (2013) 152-156.

Giffin, A. G.; Conti, F.; Lavina, S.; Majerus, A.; Pace, G.; Korte, C.; Lehnert, W.; Di Noto, V.

A vibrational spectroscopic and DFT study of poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)-phosphoric acid interactions in HT-PEFC membranes

Int. J. Hydrogen Energy, submitted.

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. J. Wackerl	1.2583	Vorrichtung und Verfahren zur qualitativen Bestimmung des Betriebszustandes eines Prüfobjekts

3.8 Qualitätssicherung

Im Rahmen der Arbeiten zur Qualitätssicherung wurden im Bereich MEA-Fertigung Werkzeuge für die Standardisierung der Dokumentation von Wareneingängen aufgebaut. Weiterhin wurde an Methoden für die Wareneingangskontrollen gearbeitet und Werkzeuge zur Lenkung von Dokumenten entwickelt.

3.8.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Für die Herstellung von MEAs werden viele verschiedene Materialien und Vorstufen, wie Substrate, Gasdiffusionselektroden oder Katalysatoren, von unterschiedlichen Zulieferern verwendet. Die Dokumentation der Wareneingänge ist für die Nachverfolgbarkeit der MEA-Produktion unverzichtbar, da es sich um noch nicht voll entwickelte Materialien handelt, die sich von Produktionscharge zu Produktionscharge in ihren Eigenschaften unterscheiden können. Diese Schwankungen können einen großen Einfluss auf die Funktionalität der hergestellten MEAs haben.

Da es sich bei den zugekauften Waren teilweise noch um Produkte im Entwicklungsstadium handelt, müssen Charakterisierungsmethoden aufgebaut werden, mit denen die für die Produktion relevanten Größen quantifiziert werden können. Die Hersteller der Waren bieten zwar Produktdokumentationen an, diese sind aber zurzeit für eine Produktionsentwicklung von MEAs noch nicht ausreichend.

Bereits entwickelte und verwendete Dokumentationswerkzeuge, wie beispielweise Methoden zur Kalibrierung von Messgeräten, erzeugen regelmäßig Dokumente, die im Rahmen der Qualitätssicherung so gelenkt werden müssen, dass die entsprechenden Vorgaben, beispielsweise zur Nachverfolgbarkeit, erfüllt werden.

3.8.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

Standardisierter Wareneingang

Die eingehenden Waren, wie Chemikalien, Substrate oder Gasdiffusionsschichten, werden zunächst über eine formulargesteuerte Eingabe registriert. Dabei erhalten sie eine eindeutige Wareneingangsnummer, die eine Rückverfolgbarkeit gewährleistet. Es erfolgt die automatische Generierung eines zweidimensionalen Codes, der Text in einer quadratischen Matrix darstellt. (QR-Code). Dieses System kann deutlich mehr Zeichen darstellen als ein Strichcode (Barcode). Die Waren werden damit gekennzeichnet, so dass eine eindeutige Zuordnung möglich ist. Mit Hilfe eines entsprechenden Scanners können die im Code enthaltenen Informationen wieder dekodiert und z.B. in Versuchsprotokollen als Text übertragen werden. Ziel ist es, dass System auf die gesamte Elektrodenfertigung auszudehnen.

Wareneingangskontrollen

Die von kommerziellen Anbietern gelieferten Substrate zur Herstellung von MEAs enthalten zwar Angaben über physikalische Eigenschaften, wie Dicke und Flächengewicht, allerdings sind diese Angaben für die Herstellung von homogenen Elektroden nicht ausreichend. Für die Produktion von Elektroden werden statistische Angaben über diese Größen benötigt, um die Qualität der Elektroden beurteilen zu können.

Es wurde daher eine Charakterisierungsmethode aufgebaut, bei der die großflächigen Substrate zunächst in kleine Proben zerschnitten werden. Von diesen Proben werden anschließend physikalische Größen, wie Flächengewicht und Dicke, ermittelt und die Datensätze in Kontur- und Oberflächendiagrammen dargestellt. Zusätzlich werden von diesen Datensätzen statistische Größen berechnet, mit denen dann die Qualität der aus diesem Substrat herstellbaren Elektroden bewertet werden kann. Nachfolgend sind Ergebnisse aus einer solchen Charakterisierung dargestellt.

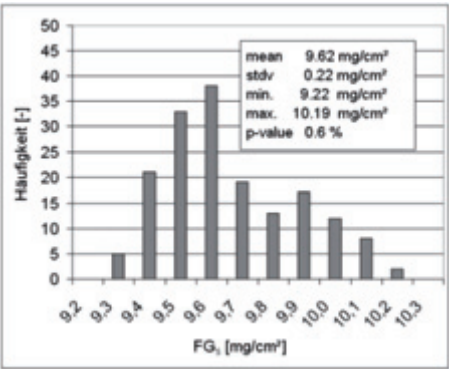


Abb. 69: Häufigkeitsverteilung des Flächengewichtes eines untersuchten Substrates

Abb. 69 zeigt die Häufigkeitsverteilung des Flächengewichtes eines untersuchten Substrates. Der angegebene p-Wert gibt einen Hinweis darauf, ob die Daten aus einer Normalverteilung stammen können. Bei einem Wert unter 5 % wird dies ausgeschlossen und es entsteht so ein Hinweis auf unerwünschte Effekte im untersuchten Material. Im vorliegenden Fall stellte sich heraus, dass im Flächengewicht des Substrates periodische Änderungen in Abständen von 25 – 30 cm auftreten (siehe Abb. 70), die sich bei der Produktion von Elektroden als Verursacher großer Belegungsschwankungen im Katalysatorflächengewicht herausstellten (siehe Kapitel 3.4.2.4). Diese Schwankungen, die auch in der Substratdicke nachgewiesen wurden, führen bei der späteren Beschichtung dazu, dass die Minima mit mehr Katalysator-

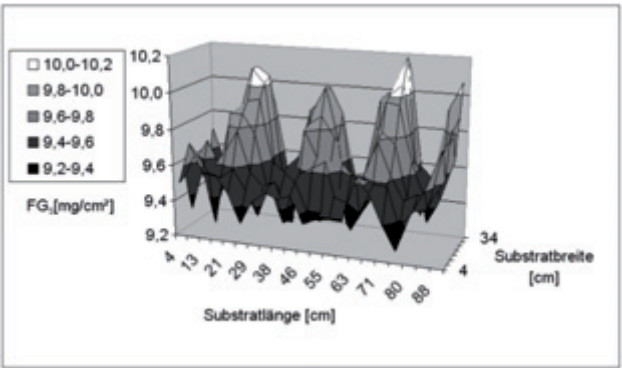


Abb. 70: Flächengewicht eines untersuchten Substrates als Funktion der Substratlänge und der Substratbreite

lung stammen können. Bei einem Wert unter 5 % wird dies ausgeschlossen und es entsteht so ein Hinweis auf unerwünschte Effekte im untersuchten Material. Im vorliegenden Fall stellte sich heraus, dass im Flächengewicht des Substrates periodische Änderungen in Abständen von 25 – 30 cm auftreten (siehe Abb. 70), die sich bei der Produktion von Elektroden als Verursacher großer Belegungsschwankungen im Katalysatorflächengewicht herausstellten (siehe Kapitel 3.4.2.4). Diese Schwankungen, die auch in der Substratdicke nachgewiesen wurden, führen bei der späteren Beschichtung dazu, dass die Minima mit mehr Katalysator-

dispersion aufgefüllt werden als die Bereiche der Maxima. Solche Substrate sind für eine Rakelbeschichtung nur wenig geeignet und können nun durch die entwickelte Wareneingangskontrolle herausgefiltert werden.

Dokumentenlenkung

Die FZJ-Vorgaben zur Dokumentenlenkung wurden umgesetzt, indem entsprechende Skripte für eine automatisierte Registrierung, Identifizierung, Lenkung und Freigabe der Dokumente entsprechend den Anforderungen eines Qualitätsmanagementsystems geschrieben wurden. Die Erfahrungen damit waren positiv, allerdings ist der Personalaufwand für die Pflege eines solchen Systems sehr hoch.

3.8.3 Mitarbeiter und Tätigkeitfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Fr. G.Günther	2378 d.guether@fz-juelich.de	MEA-Herstelltechnik, Qualitätsmanagement
Dr. M. Stähler	2775 m.staehler@fz-juelich.de	Gruppenleiter MEA-Herstelltechnik



The background of the slide features a stylized illustration of lightning bolts. On the left side, there is a vertical rectangular area with a dark blue to purple gradient, overlaid with bright, jagged white and yellow lightning bolts. The rest of the slide has a solid dark purple background.

4

Highlights

Besondere Ergebnisse

- Emissionsminderung durch Wasserstoff auf überschüssiger Windenergie
- Verbesserung der Leistung und Langzeitstabilität von Direktmethanol-Brennstoffzellen der kW-Klasse
- Untersuchung der Degradationsphänomene in SOFC-Stacks
- Untersuchung von Alterungsprozeduren bei der autothermen Reformierung

4.1 Emissionsminderung durch Wasserstoff aus überschüssiger Windenergie

Die Energietechnik ist weltweit derzeit einem starken Wandel unterworfen. Die Treiber dieser Entwicklung sind Klimawandel, Versorgungssicherheit, industrielle Wettbewerbsfähigkeit und lokale Emissionen. Insbesondere die Reduktion von Treibhausgasemissionen hat sich durch die Abwendung von der Kernkraft nach der Reaktorkatastrophe in Fukushima und aufgrund von Bedenken gegen die CO₂-Speicherung zu einer enormen Herausforderung entwickelt. Deutschland strebt eine Reduktion der Treibhausgasemissionen um 40 % bis 2020, 55 % bis 2030, 70 % bis 2040 und 80 – 95 % bis 2050 an – jeweils bezogen auf 1990. Um diesen Zeitplan einhalten zu können, müssen zielkonforme Technologien ca. 20 Jahre vor dem jeweiligen Meilenstein aus der reinen Erforschung in die industrielle Fertigung gehen. Das Institut hat ein Energieversorgungskonzept für Deutschland aufgestellt, das eine Reduktion des CO₂-Ausstoßes um 55 % gegenüber 1990 vorsieht. Es beruht auf der Nutzung von Strom aus erneuerbaren Energien, Elektrolyse und Wasserstoff für Brennstoffzellenfahrzeuge im Straßenverkehr. Die Residuallast wird mit Gaskraftwerken gedeckt. Der Beitrag enthält auch eine Studie zur Wasserstoffübertragung und -verteilung über Pipelines [23, 24]. Das Gesamtkonzept wurde in [25] beschrieben. Im Folgenden werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst. Literaturangaben und weitere Informationen sind in dem veröffentlichten Artikel zu finden. Aktuelle Analysen beschäftigen sich mit unterirdischen und oberflächennahen Speichertechnologien, dem regionalen Speicherbedarf, der räumlichen Anordnung von Elektrolyseuren sowie wirtschaftlichen Aspekten. Geplant ist außerdem die Entwicklung weiterer Konzepte für zusätzliche Emissionseinsparungen. Diese Arbeiten werden vom Institutsleiter und der Abteilung Verfahrens- und Systemanalyse durchgeführt.

4.1.1 Status der CO₂-Emissionen

CO ₂ -Emittent		Anteil an Gesamtemissionen [%]	
Energiesektor (davon Strom)		37 (30)	
Verkehr	Pkw	17	11
	Güter-/sonstiger Verkehr		6
Haushalte		11	
Industrie (davon Strom)		19 (2)	
Handel & Gewerbe		4	
Landwirtschaft		8	
Andere		4	
Summe		100	

Tab. 9: CO₂-Emittenten und ihr Anteil an den Gesamtemissionen 2009

-
- [23] Krieg, D.: Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff. Dissertation, FZJ, 2012
- [24] Baufumé, S.; Grüger, F.; Grube, T.; Krieg, D.; Linssen, J.; Weber, M.; Hake, J-F.; Stolten, D.: GIS-based scenario calculations for a nationwide German hydrogen pipeline infrastructure. IJHE 38, S. 3813, 2013
- [25] Stolten, D.; Emonts, B.; Grube, T.; Weber, M.: Hydrogen as an Enabler for Renewables. In: D. Stolten, V. Scherer (Hrsg.): Transition to Renewable Energy Systems. Wiley-VCH Heidelberg, im Druck, 2013

In Deutschland wurden 2009 insgesamt 912 Millionen Tonnen CO₂-Äquivalent emittiert. Tab. 9 zeigt die Hauptverursacher. Auf die öffentliche Stromversorgung als Teil des Energiesektors entfallen 30 % und auf den Energiesektor insgesamt 37 %. 11 % der Emissionen werden im Bereich Haushalte und 23 % in den Bereichen Gewerbe und Industrie verursacht. 11 % der CO₂-Emissionen im Verkehrssektor werden durch PKW ausgestoßen, weitere 6 % durch Schwerlast-, sowie Bahn-, Schiffs- und Flugverkehr. Der CO₂-Ausstoß in Deutschland wurde von 1990 bis 2009 bereits um 27 % reduziert. Um allerdings eine Einsparung von 80 % zu erreichen, müssen große Bereiche praktisch CO₂-neutral gestaltet werden.

4.1.2 Leistungsdichte als wesentliches Charakteristikum erneuerbarer Energien

Die Leistungsdichte dient als Maß für den Aufwand, der betrieben werden muss, um die Energie aufzukonzentrieren und damit in Strom umwandeln zu können. Den Bezugspunkt stellt die aktive Fläche des technischen Aggregates dar, bei der Photovoltaik ist dies beispielsweise die Zellfläche. Während die Leistungsdichte von Wasserkraft im Bereich einiger Kilowatt pro Quadratmeter liegt, beträgt sie bei der Windkraft etwa 150 W/m² und bei der Photovoltaik etwa 15 W/m². Den Zusammenhang zwischen Leistungsdichte und wirtschaftlichem Potential belegen die weltweit installierten Kapazitäten (Abb. 71). Wasserkraft ist in Deutschland praktisch voll ausgebaut, Windkraft und Photovoltaik bieten hingegen noch ein enormes Ausbaupotential. Nach konservativen Schätzungen liegt allein das Potenzial der Onshore-Windenergie bei mindestens 189 GW. Aufgrund der relativ hohen Leistungsdichte wurden für das folgende Szenario Windkraft und Photovoltaik ausgewählt. Andere erneuerbare Energien werden auf dem heutigen Stand belassen. Durch diese Annahmen wird das Szenario möglichst einfach gehalten.

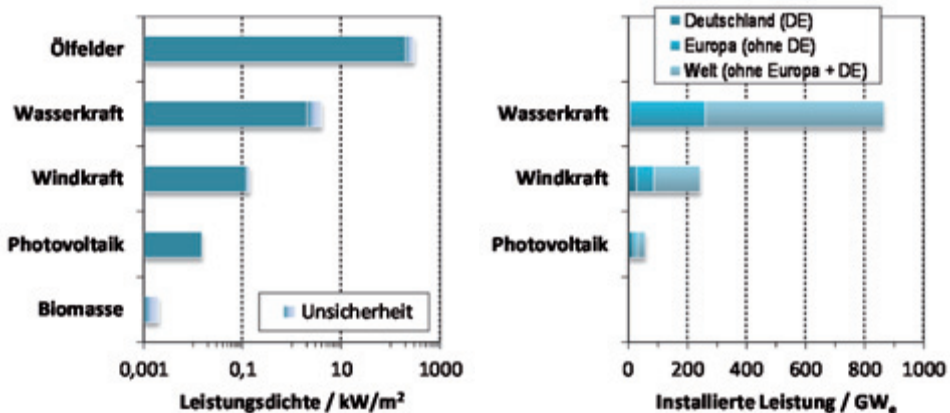


Abb. 71: Leistungsdichte und installierte Kapazität erneuerbarer Energien im Vergleich

Ähnliche Überlegungen wurden bei der Auswahl des bevorzugten Speichermediums angestellt. Lithium-Ionen-Batterien erreichen heute eine Speicherdichte von etwa 5 MJ/l, wenn man ausschließlich die Elektrodenmaterialien berücksichtigt, sie werden jedoch nur zu etwa 50 % entladen, um eine lange Lebensdauer zu erreichen. Dies führt zu erheblich niedrigeren Werten für Systeme von ca. 0,72 MJ/l bzw. 0,36 MJ/kg. Wasserstoff bei 700 bar hat eine Speicherdichte von ca. 3 MJ/l bzw. ca. 6 MJ/kg (jeweils einschließlich des Tanks). Die physikalische Speicherdichte im flüssigen Zustand beträgt 8,46 MJ/l. Aufgrund der vier bis sechs

Mal höheren Speicherdichte von Wasserstoff gegenüber Batterien wurde dieser als Speichermedium für Elektrofahrzeuge ausgewählt. Tab. 10 gibt einen Überblick über Speicherdichten. Die ausgezeichnete Energiedichte von Benzin wird im Bereich der Elektromobilität nicht erreicht.

	Physikalische Speicherdichte		Technische Speicherdichte	
	[MJ/l]	[MJ/kg]	[MJ/l]	[MJ/kg]
Benzin	32	43	30	35*
Ethanol	21	27	19	22*
Wasserstoff (700 bar)	5	120	3	6
Li-Ionen-Batterien	5	1,5	0,72	0,36

Tab. 10: Energiedichte von Benzin und Ethanol im Vergleich zu Wasserstoff und Batterien

Für die Verwendung von Wasserstoff gibt es zwei grundlegende Optionen: die netzgebundene Rückverstromung und die Verwendung als Treibstoff. Der Wirkungsgrad der Rückverstromung – mit oder ohne Erdgasnetzeinspeisung – wird maximal dem der Erdgasverstromung entsprechen. Bei reinem Wasserstoff, der mithilfe einer eigenen Infrastruktur transportiert wird und als Treibstoff in Brennstoffzellenfahrzeugen Verwendung findet, reduziert sich der Energiebedarf eines Pkw (*Tank-to-wheel*) um etwa 50 % im Vergleich zu benzingetriebenen Fahrzeugen (Abb. 72). Gleichzeitig liegen die auf den Heizwert bezogenen, vermiedenen CO₂-Emissionen erdölbasierter Treibstoffe um 25 % höher als die von Erdgas, so dass die Verwendung im Straßenverkehr 2,5-mal so viel CO₂ vermeidet wie die Rückverstromung in Kraftwerken. Die Methanisierung wird heute als ein Energiespeicherverfahren diskutiert, bei dem die vorhandene Infrastruktur für große Energiemengen verwendet werden könnte; der Prozesswirkungsgrad sinkt dabei jedoch um mindestens 20 %. Die Einbuße wäre noch höher, wenn für die CO₂-Zufuhr Energie eingesetzt werden muss, z.B. zur Abtrennung aus Rauchgasen oder aus der Luft.

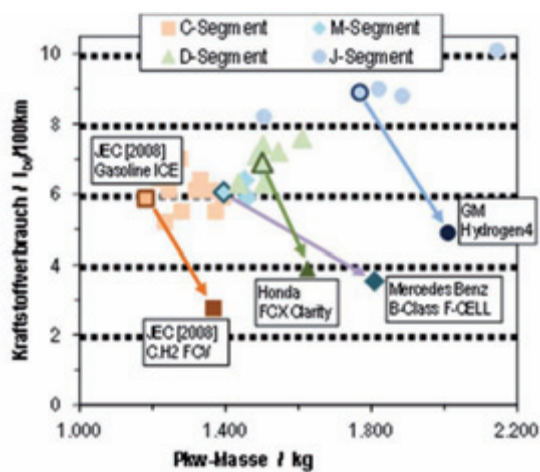


Abb. 72: Energiebedarf von Brennstoffzellen-Pkw-Prototypen und aktuellen Benzinfahrzeugen

Abb. 72 zeigt einen aktuellen Vergleich des Treibstoffverbrauchs in unterschiedlichen Fahrzeugsegmenten. Mit C wird die Mittelklasse, mit D die obere Mittelklasse, mit M der Van/Mehrzweckfahrzeugbereich und mit J der Geländewagenbereich gekennzeichnet.

4.1.3 Erneuerbares Szenario mit konstanter Anzahl von Windkraftanlagen

Auf Basis der oben dargestellten Argumentationen und Daten wird ein Szenario mit möglichst einfachen Parametern entworfen. Die folgenden Annahmen wurden getroffen:

- Die Anzahl der Onshore-Windkraftanlagen wird auf dem Stand von Ende 2011 konstant gehalten, d. h. bei 22.500 Anlagen. Ihre Durchschnittsleistung wird von 1,23 MW pro Anlage auf 7,5 MW pro Anlage angehoben und die Auslastung von knapp 1.400 auf 2.000 Volllaststunden. Der letzte Wert wird bereits heute im bundesweiten Mittel von 3-MW-Anlagen leicht übertroffen.
- Die Offshore-Windenergie wird auf 70 GW ausgebaut, ihre Volllaststunden werden mit 4.000 h/a angenommen.
- Die Photovoltaik wird mit der Ende des Jahres 2011 installierten Leistung von 24,8 GW berücksichtigt.
- Die Einspeisung elektrischer Energie aus Onshore- und Offshore-Windkraftanlagen und Photovoltaikanlagen wird als zeitabhängige Variable betrachtet und mit der zeitabhängigen vertikalen Netzlast des deutschen Stromübertragungsnetzes verglichen.
- Der Beitrag anderer erneuerbarer Energien wird auf dem Niveau von 2010 als zeitlich konstant angenommen.
- Die Residuallast wird ausschließlich mithilfe von Erdgaskraftwerken gedeckt. Ab einer Auslastung von mehr als 700 h/a sollen Gas- und Dampf-Kombikraftwerke zum Einsatz kommen. Ihr Teillastverhalten wird pauschal mit einem Wirkungsgradabschlag von 15 % im Vergleich zum Wirkungsgrad bei Nennleistung berücksichtigt.
- Überschüssige Stromerzeugung wird zur Produktion von Wasserstoff mittels Elektrolyse genutzt, über ein Wasserstoffpipelinennetz an Tankstellen verteilt und in Brennstoffzellenfahrzeugen verwendet. Für die Elektrolyse werden ein Wirkungsgrad von 70 % und eine Mindestauslastung von 1.000 h/a angenommen. Extreme Überschüsse werden nicht verwendet. Die saisonale Speicherung erfolgt in Salzkavernen.
- Der Verbrauch im Fahrzeug wird mit 1 kg Wasserstoff pro 100 km veranschlagt. Es wird von einer durchschnittlichen Fahrleistung von 11.400 km pro Jahr für jedes Fahrzeug ausgegangen.
- Im Bereich der Hauswärmeversorgung wird die Hälfte des 2010 verbrauchten Erdgases eingespart.

Überschüssige Energie und Residuallastprofile werden aus den landesweiten Differenzen zwischen Einspeisung und vertikaler Netzlast auf Basis von Viertelstundendaten aus dem Jahr 2010 berechnet. Die Gesamtnetzlast wird beibehalten. Die Offshore-Windprofile wurden anhand von Winddaten und typischen Anlageneigenschaften berechnet. Abb. 73 zeigt die resultierenden Profile.

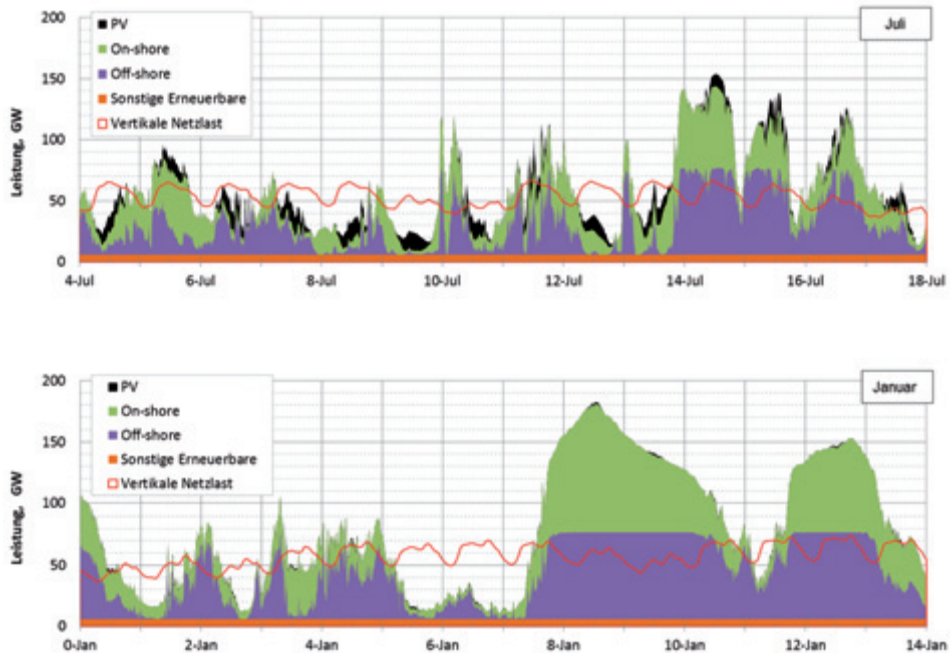


Abb. 73: Erneuerbare Stromerzeugung und Netzlast

4.1.4 Ergebnisse

Mit diesem Energiesystem kann sowohl die Netzlast von in Summe 488 TWh gedeckt als auch der Verkehr mit 5,4 Mio. t Wasserstoff versorgt werden. Diese Wasserstoffmenge ist ausreichend, um ca. 30 Mio Pkw mit einem Verbrauch von 1 kg pro 100 km und einer Jah

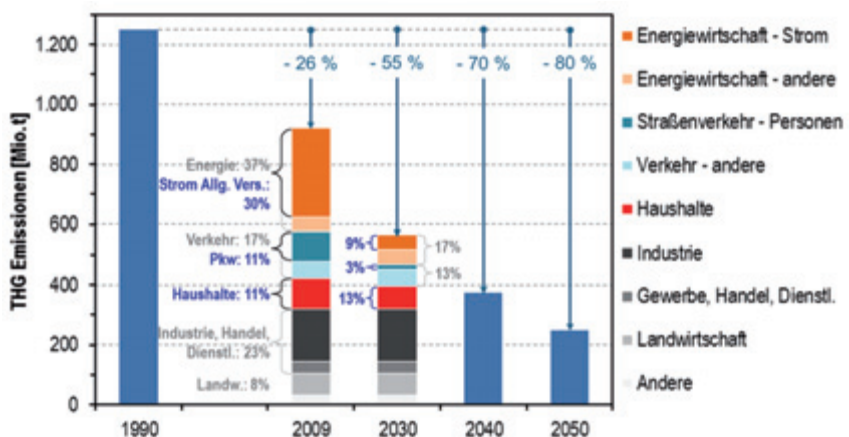


Abb. 74: Auswirkungen auf nationale Treibhausgasemissionen (Haush.: Haushalte; IGHD: Industrie, Handel, Gewerbe und Dienstleistungen; Landw. Landwirtschaft)

resfahrleistung von 11.400 km zu versorgen. 75 % der Netzlast werden mit Wind- und Solar-energie gedeckt, 10 % stammen aus anderen erneuerbaren Energien und 15 % aus Erdgas. Die heute verstromte Erdgasmenge reicht zur Deckung der Residuallast vollständig aus. Der Stromsektor trägt mit 27 % zur THG-Reduktion, bezogen auf den Gesamtausstoß des Jahres 2009, bei. Im Verkehrssektor führt die Substitution erdölbasierter Treibstoffe durch Wasserstoff zu einer weiteren Reduktion um 9 %, ebenfalls in Relation zu den gesamten THG-Emissionen des Jahres 2009. Das Emissionsziel für 2030 wird mit den vorgeschlagenen Maßnahmen erreicht (siehe Abb. 74).

4.1.4.1 Investitionen für Infrastruktur und Fahrzeuge

Zusätzlich zu den installierten 22 GW existierender Gaskraftwerke werden 42 GW an neuer Kapazität benötigt. Außerdem ist bei einer Mindestauslastung von 1.000 Volllaststunden im Jahr die Installation von 84 GW Elektrolysekapazität erforderlich. Wird eine konstante Abnahme an Wasserstoff unterstellt, ergibt sich ein Bedarf an Speicherkapazität von 800.000 t, das entspricht etwa einem Siebtel der jährlich produzierten Menge.

Komponente	Annahmen	Kosten [Mrd. €]
Wasser-Elektrolyseure	84 GW @ 500 €/kW	42
Pipelinesystem	43.000–59.000 km	19–25
Kavernenspeicher	saisonaler Ausgleich	5
	60-Tage-Reserve	5
Tankstellen (9.800)	Neubau: 2 Mio. €/Tankstelle	20
	Umbau: 1 Mio. €/Tankstelle	
Spitzenstromaggregate (GT, GuD)	insg. 42 GW (beide Systeme)	24
Gesamtkosten Infrastruktur		110–121
Brennstoffzellenfahrzeuge	28 Mio. Fahrzeuge à 5.000 €/Fahrzeug	140
Gesamtkosten		250–261

Tab. 11: Komponenten und Kosten für die Bereitstellung von Wasserstoff

Ein Pipelinesystem für die flächendeckende Versorgung ganz Deutschlands hätte eine Länge von ca. 12.000 km im Transmissionsnetz, das Energiequellen und Verbrauchszentren miteinander verbindet, und von ca. 31.000 – 47.000 km im Distributionsnetz, das 9.800 der derzeit 14.500 bestehenden Tankstellen mit Wasserstoff versorgen würde. Tab. 11 zeigt das erforderliche Investitionsvolumen. Transmissionspipelines und die entsprechenden Kompressoren alleine würden mit etwa 6 – 7 Mrd. € zu Buche schlagen. Die zusätzlichen Kosten für die Brennstoffzellenfahrzeuge werden mit einem Aufschlag von 5.000 € je Pkw angesetzt.

4.1.5 Vergleich der Wirtschaftlichkeit verschiedener Möglichkeiten der Wasserstoffnutzung

Neben dem Einsatz als Energieträger für Brennstoffzellenfahrzeuge könnte Wasserstoff direkt ins Gasnetz eingespeist oder methanisiert werden. Beim Einsatz des Wasserstoffs im Verkehrssektor würde der Verbrauch um die Hälfte gesenkt und es ergäbe sich eine große Differenz zwischen den direkten Wasserstoffkosten (77 ct/l_{Benzin-äquiv.}) und den zulässigen

Treibstoffkosten (1,40 €/l_{Benzin-äquiv.}). Das bedeutet, dass auch Steuern erhoben werden könnten. Bei einer Einspeisung ins Erdgasnetz müsste der Wasserstoff hingegen mit einem Aufschlag von 41 – 50 ct pro Liter Benzinäquivalent berechnet werden (Tab. 12).

Annahmen	Berechnung	Differenz
Direkte Energiekosten für Wasserstoffherstellung mit Windstrom		
Stromkosten: 6 ct/kWh _{el} ; Elektrolysewirkungsgrad: 70 %; 1 l Benzin = 9 kWh	$6 \text{ ct/kWh}_{el} / 0,7 = 8,6 \text{ ct/kWh}_{H_2}$ $\approx 77 \text{ ct/l}_{\text{Benzin-äquiv.}}$	-
Vergütung als Kraftstoff im Straßenverkehr		
Benzinpreis ohne Steuern: 70 ct/l _{Benzin} ; Wirkungsgradverbesserung um Faktor 2 (BZ/VM)	$70 \text{ ct/l}_{\text{Benzin}} * 2 = 1,40 \text{ €/l}_{\text{Benzin}}$ <i>Steuerzuschlag von $\approx 100 \%$ möglich</i>	63 ct/l _{Benzin}
Vergütung bei direkter Einspeisung ins Erdgasnetz		
Einkaufspreis 4 ct/kWh	$4 \text{ ct/kWh} * 9 \text{ kWh/l}_{\text{Benzin}} = 36 \text{ ct/l}_{\text{Benzin}}$ <i>Zusätzlich müssten Steuern in Höhe von von 18 ct/l_{Benzin} erhoben werden</i>	-41 ct/l _{Benzin}
Vergütung bei Erdgasersatz durch Methanisierung		
Vergütung: 4 ct/kWh; Wirkungsgrad: 80 %	$36 \text{ ct/l}_{\text{Benzin}} * 0,80 = 29 \text{ ct/l}_{\text{Benzin}}$	-48 ct/l _{Benzin}

Tab. 12: Vergleich der Vergütungen für Wasserstoff in verschiedenen Einsatzgebieten
Antriebskonzepte: Brennstoffzellen (BZ), Verbrennungsmotor (VM)

Der Preis von Erdgas ist viel zu niedrig für eine wirtschaftliche Wasserstoffeinspeisung. Anders formuliert: mit ‚teurem‘ regenerativen Strom erzeugter elektrolytischer Wasserstoff sollte nicht zum Ersatz von ‚billigem‘ fossilen Brennstoff verwendet werden. Andere Möglichkeiten zur Einsparung fossiler Energieträger, wie z. B. Maßnahmen zur Verbesserung der Wärmedämmung, sind attraktiver. Darüber hinaus müssen zwei weitere Effekte berücksichtigt werden: die Skaleneffekte, die sich einstellen, wenn sich eine Technik am Markt durchsetzt, und die Gefahr von Subventionsfällen. Konzentrieren sich Forschung und Entwicklung auf eine Technik, die im Anschluss im großen Maßstab umgesetzt wird, stellen sich durch Lerneffekte und Kostendegression niedrigere Preise ein als im Falle eines sehr breit aufgestellten Produktportfolios. Subventionsfallen entstehen, wenn eine Technik zwar als vielversprechend angesehen wird, aber noch lange nach der sogenannten Anschubfinanzierung hinaus auf Subventionen angewiesen ist, um weiter arbeiten zu können. Es ist dann schwierig, den Anschluss an Konkurrenztechnologien zu finden, wenn die Subventionen auslaufen bzw. gesenkt werden, weil die neue Situation viele Anbieter oftmals überfordert. Sie haben sich auf die bequeme Situation eingestellt und sind meist unfähig oder nicht willens, notwendige Veränderungen vorzunehmen, um überlebensfähig zu sein. Ein freiwilliger Verzicht auf Unterstützung ist daher nahezu ausgeschlossen und ein Ende der Subventionen würde automatisch das Aus für viele dieser Technologien bedeuten. Ein Vergleich der Möglichkeiten zur Wasserstoffnutzung zeigt eindeutig, dass es wirtschaftlich sinnvoller ist, Ölimporte zu reduzieren und keine weiteren Subventionsfallen zu schaffen (siehe Tab. 13).

Wasserstoffmenge	Verfahren	Annahmen	Volkswirtschaftliche Auswirkung
5,4 Mio. t/a	direkte Einspeisung ins Erdgasnetz	Kosten: 8,6 ct/kWh; Erlös: 4 ct/kWh;	-8,27 Mrd. €/a
	Methanisierung + Erdgasnetz	Kosten: 8,6 ct/kWh/0,80 = 10,8 ct/kWh; Erlös: 4 ct/kWh;	-12,2 Mrd. €/a
	Verwendung im Verkehrssektor	Kosten: 8,6 ct/kWh; Nutzen: 40 Mio. Pkw; 11.400 km Fahrleistung pro Jahr; 6 l/100 km; 100 €/Barrel	2,5 Mrd. €/a

Tab. 13: Vergleich Wirtschaftlichkeit verschiedener Wasserstoffnutzungsmöglichkeiten

Die direkte Einspeisung führt zu einem jährlichen Subventionsbedarf von 8,27 Mrd. € pro Jahr. Dies stellt im Vergleich zu den heutigen Kosten von 14,1 Mrd.€/a eine erhebliche Zusatzbelastung dar. Eine Studie von Gasnetzbetreibern ist zu dem Ergebnis gekommen, dass bereits bei einem H₂-Anteil im Erdgasnetz von 10 % Umbauten in Höhe von 3,6 Mrd. € erforderlich wären. Es wird davon ausgegangen, dass das Erdgasnetz bereits ab 2022 wegen Materialschwierigkeiten nicht mehr imstande sein wird, den Wasserstoff aufzunehmen. Die Möglichkeit der direkten Einspeisung ist daher langfristig keine Lösung.

Die Methanisierung umgeht sämtliche Materialschwierigkeiten, indem der Wasserstoff mit CO₂ in CH₄ umgewandelt wird. Dies ist allerdings mit Umwandlungsverlusten verbunden. Thermodynamisch liegt der Wirkungsgrad bei 83 % und technisch sind, abhängig von der Größe und Komplexität der Anlage, bis zu 80 % realistisch. In der Literatur wird für die Energiekette zur Herstellung von Methan aus Elektrizität ein Wirkungsgrad von ca. 51 – 65 % angegeben. Dies schließt noch nicht die Peripheriekomponenten ein.

Schließlich kann der Wasserstoff als Treibstoff im Verkehr dienen und damit zur Reduzierung von Ölimporten beitragen. 97 % des in Deutschland verbrauchten Öls wird importiert. Dies wirkt sich negativ auf die Handelsbilanz aus. Es wird unterstellt, dass im Jahr 2050 rund 30 Mio. Pkw ca. 5,4 Mio. t Wasserstoff pro Jahr verbrauchen. Unter der Annahme, dass diese Fahrzeuge mit fossilen Treibstoffen versorgt werden müssten, im Jahr 11.400 km zurücklegen und 6 Liter Treibstoff auf 100 km verbrauchen, würden bei einem Ölpreis von 100 €/Barrel Importe von 18 Mrd. €/a resultieren. Diese Kosten könnten vermieden werden. Dem stehen Kosten für die Wasserstoffherstellung in Höhe von 15,5 Mrd. € gegenüber. Insgesamt ergäben sich damit volkswirtschaftliche Einsparungen von 2,5 Mrd. €. Des Weiteren könnten durch diese Maßnahme auch geostrategische Abhängigkeiten reduziert bzw. vermieden werden.

4.1.6 Zusammenfassung

Der Vergleich der Jahresgänge von Netzlast und Stromangebot bei deutlichem Ausbau der Onshore- und Offshore-Windkraft zeigt:

- Der Strombedarf kann unter Verzicht auf Kernkraft, Kohle und Mineralöl und ohne Erhöhung der Erdgaseinfuhren gedeckt werden.
- Die Verbindung des Stromerzeugungssektors und des Verkehrssektors über gespeicherten Wasserstoff bringt wirtschaftlich deutliche Vorteile.

- Nur über Gasspeicherung, vorzugsweise über Wasserstoff, lassen sich die großen saisonalen Schwankungen der erneuerbaren Energie in Deutschland ausgleichen.

Wasserstoff ist die sinnvollste großtechnische Speichermöglichkeit, weil

- andere Möglichkeiten, wie z. B. Pumpspeicher oder Batterien, nicht über genügend potenzielle Kapazitäten verfügen und
- die Methanisierung nicht wirtschaftlich ist.
- Der Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromerzeugung beträgt dann etwa 90 %; wobei 34 % als Überschuss in die Elektrolyse gehen.
- Überschüssiger Windstrom muss aufgrund der großen Mengen wirtschaftlich sinnvoll verwendet werden.
- Überschüsse aus der Stromproduktion reichen beispielsweise zur Versorgung von ca. 30 Mio. Brennstoffzellen-Pkw mit Wasserstoff.
- Bezogen auf die gesamten Treibhausgasemissionen des Jahres 2009 tragen die Reduktionen im Stromsektor mit 27 % und im Verkehr mit 9 % zur THG-Emissionsreduktion bei. Zusammen mit der zwischen 1990 und 2009 bereits erreichten THG-Emissionsreduktion von 26,5 % ergibt sich eine auf das Jahr 1990 bezogene Gesamtreduktion von 55 %. Die Vorgabe für 2030 ist damit erfüllt.
- Die Investitionen sind überschaubar. Der Erwartungswert für die gesamte Wasserstoffinfrastruktur, d. h. inkl. Pipelines, Elektrolyseure, Speicher und Tankstellen liegt bei etwa 100 Mrd. €. Für das Erdgasnetz wurden zwischen 1995 und 2010 etwa 37 Mrd. € für Wartung, Instandhaltung und neue Rohre aufgewendet. Die Windturbinen wurden nicht als Investitionen berücksichtigt, da hier von der zukünftigen Einspeisevergütung in Höhe von 6 ct/kWh ausgegangen wird.

Weitere Maßnahmen zur Reduktion von Emissionen um mehr als 55 % sind z. B.:

- Biotreibstoffe in Anwendungsgebieten, für die Brennstoffzellen und Batterien nicht geeignet sind,
- Energiesparmaßnahmen,
- intelligente Stromnetze (*Smart grids*), Wärmepumpen etc.

4.2 Verbesserung der Leistung und Langzeitstabilität von Direktmethanol-Brennstoffzellen der kW-Klasse

4.2.1 Motivation für Direktmethanol-Brennstoffzellen der kW-Klasse

Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) wandeln den flüssigen Brennstoff Methanol direkt in elektrischen Strom um. Daher sind DMFC für unterschiedliche Anwendungen attraktiv, vor allem jedoch als Batterie- bzw. Akkuerersatz, da zum einen die DMFC-Systeme durch die hohe Energiedichte des Methanols längere Betriebszeiten ermöglichen und zum anderen durch kurzzeitiges Tanken lange Aufladezeiten von Batterien entfallen. Im IEF-3 Report 2009 wurde das erste DMFC-System V3.1 für einen Horizontalkommissionierer vorgestellt. Anschließend hat das IEK-3 am Forschungszentrum Jülich in Zusammenarbeit mit den Industriepartnern Ritter Elektronik GmbH, Jungheinrich AG, ebm-papst Landshut GmbH und AKG Verwaltungsgesellschaft erfolgreich den Batterietrog eines Horizontalkommissionierers (Jungheinrich-ECE 220) durch ein weiter entwickeltes DMFC-Hybridsystem der kW-Klasse ersetzt (DMFC-System V3.3-1, vgl. IEK-3 Report 2011). Dabei wurde das Gewicht um den Faktor zwei reduziert, die Reichweite um den Faktor drei erhöht und eine Lebensdauer von 3.000 Stunden nachgewiesen.

Die DMFC in Verbindung mit einem Lithium-Ionen-Akkumulator bildet den Hybridantrieb für elektrisch betriebene Horizontal-Kommissionierer, die benutzt werden, um Waren in Lagerhallen zu transportieren (vgl. Abb. 75). Die Fahrzeuge bewegen sich entlang der Regalreihen und halten an bestimmten Positionen, um Lasten aufzunehmen bzw. abzuladen. Die elektrische Leistung des Antriebsmotors zeigt die Charakteristika des Anfahrens (Peakleistung bis etwa 7 kW), des Bremsens (Energierückspeisung bis über 5 kW) und der Wartezeit zum Beladen der Palette.

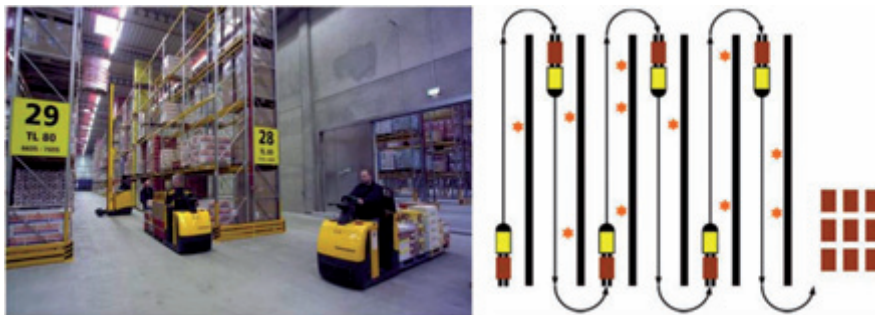


Abb. 75: Fahrzeugeinsatz

Getankt wird reines Methanol, um eine maximale Reichweite des Fahrzeugs bei kleinstmöglichem Bauraum zu erreichen. Ein Vorteil solcher Energiesysteme ist der Entfall der vergleichsweise aufwendigen und zeitintensiven Aufladung der konventionellen Bleibatterien bzw. der Wegfall von den benötigten Zweitbatterien im Mehrschichtbetrieb. Eine die Entwicklung begleitende Machbarkeits- und Marktstudie belegt, dass ein solches für einen Horizontalkommissionierer geeignetes System in einem Dreischichtbetrieb wirtschaftlich betrieben werden kann.

Voraussetzung für die Kommerzialisierung ist der ununterbrochene Einsatz des Fahrzeugs in drei Schichten und eine Lebensdauer des DMFC-Stacks von 10.000 Betriebsstunden. Diese Entwicklung erfolgte in mehreren Iterationsschleifen. Dabei wurden mehrere Prototypen der DMFC-Systeme zur Validierung der FuE-Ergebnisse aufgebaut und dynamischen Langzeituntersuchungen unter Verwendung von realen Lastprofilen bis zum End of Life (EOL) unterzogen. Anschließend wurden alle im DMFC-System verwendeten Komponenten analysiert, um u.a. Erkenntnisse über Degradationsmechanismen zu gewinnen. Durch die gewonnenen Erkenntnisse konnte die Lebensdauer der vom IEK-3 entwickelten DMFC-Systeme kontinuierlich auf derzeit > 16.000 Stunden (DMFC-System V3.3-2, Stand Dezember 2012- Langzeittest läuft noch) gesteigert werden. Somit sind die wesentlichen technischen und wirtschaftlichen Anforderungen an das System für eine Kommerzialisierung erfüllt.

4.2.2 Verbesserungen des DMFC-Energiesystems V3.3-2

Die im IEK-3 Report 2011 dargestellte Entwicklung und Verifikation des DMFC-Systems V3.3-1, das einem Langzeittest von 3.000 Stunden mit einem anwendungsbezogenen dynamischen Lastprofil unterzogen wurde, wies eine Degradationsrate des Stacks von $52 \mu\text{V/h @ } 100 \text{ mA/cm}^2$. In Testständen vermessene Short-Stacks mit baugleichen MEAs hatten eine um den Faktor drei niedrigere Alterungsrate.

Nach dem Langzeittest wurde daher das System analysiert, um die Degradationsmechanismen des Stacks im realen System aufzuklären. Ein Schwerpunkt liegt auf der Post-Mortem-Analyse des Stacks, um die Gründe für die Alterung zu identifizieren. Bei der Demontage des Stacks konnten zunächst keine Auffälligkeiten beobachtet werden. Im nächsten Schritt wurden die MEAs einer weitergehenden Untersuchung unterzogen. Dazu wurden mehrere zufällig gewählte MEAs entnommen und an ihnen unterschiedlichen Untersuchungen durchgeführt. Eine Untersuchung betrifft Lichtmikroskopische Aufnahmen von Schliffen. Diese Aufnahmen zeigen im Vergleich mit neuen unbenutzten MEAs keine Auffälligkeiten.

Um die einzelnen Schichten auf ihre Zusammensetzung zu überprüfen, wurden Aufnahmen mit Hilfe eines REM gemacht. Diese in Kombination mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie geben Informationen über den Aufbau der Schichten. Dabei wurde auf der kathodischen Elektrode Ruthenium nachgewiesen. Bei ungebrauchten MEAs ist dies nicht der Fall und es bedeutet, dass im Betrieb eine Wanderung von Ruthenium durch die Membran von der Anode zur Kathode stattgefunden hat. Der Durchtritt von Ruthenium führt zu einem Verlust an Leistungsfähigkeit. Nach dem 3.000 h Test liegt das Pt/Ru-Verhältnis im Mittel aus drei Proben auf der Kathode bei rund 40 und auf der Anode bei rund 2,6. Außerdem kommt es auf der Kathode zur Agglomeration von Katalysatormaterial. Diese Katalysatoragglomeration kann die aktive Oberfläche reduzieren und damit ebenfalls einen Leistungsverlust der kathodischen Elektrode bewirken.

Neben den mikroskopischen Aufnahmen wurden auch Elementanalysen einzelner MEA Bereiche durchgeführt. Mit Hilfe der Elementaranalyse konnten auch weitere Bestandteile der MEA erfasst werden. Insbesondere die Beladung der Membran mit Fremdionen ist eine Größe, die von Interesse ist, da durch Anlagerung von Kationen in der Membran deren protonische Leitfähigkeit reduziert werden kann. In den Membranen des getesteten Systems sind Anlagerungen von Kalzium, Aluminium, Kalium und Eisen festgestellt worden. Wobei die Kalziumverunreinigungen um einen Faktor zehn höher sind als die der anderen Substanzen.

Als Resümee kann festgehalten werden, dass die Wanderung von Ruthenium und der Eintrag von ionischen Verunreinigungen als maßgebliche Ursache der Alterung zu sehen sind. Während die Rutheniumwanderung durch neue Katalysatormaterialien, optimierte Elektrodenstrukturen und verbesserte Betriebsstrategien verringert werden kann, ist der Eintrag von Fremdionen in die Membran in erster Linie durch den Bipolareinheitenwerkstoff und das Dichtmaterial des Kondensators begründet. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden im DMFC-System V 3.3-2 mehrere Maßnahmen zur Verbesserung der Langzeitstabilität umgesetzt.

4.2.2.1 Modifikationen am Stack

Um den Eintrag von Verunreinigungen aus den Stackkomponenten in den Anodenkreislauf zu vermindern, wurde der Werkstoff (expandiertes Grafit) für die Strömungsverteilerstrukturen von Seiten des Herstellers einer speziellen Wärmebehandlung unterzogen. Dadurch konnten die messbaren Auswaschungen gegenüber dem unbehandelten Werkstoff reduziert werden. Gleichzeitig ist ein Reinigungsverfahren für das expandierte Grafit entwickelt worden, um Eisenionen aus den Stackkomponenten zu entfernen.

Für das DMFC V 3.3-2 Projekt wurde ein weiterer Stack mit leichten konstruktiven Veränderungen aufgebaut (MM-44). Ein Unterschied liegt beispielsweise in der Bipolarplattendicke, diese wurde um 0,2 Millimetern erhöht, da ein Materialtyp nicht mehr verfügbar ist. Außerdem wurde der Stack mit kommerziell erhältlichen MEAs von Johnson Matthey aufgebaut, die neue Katalysatormaterialien mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit der PtRu Katalysatoren [26] aufweisen.

Mit Hilfe der Post-Mortem-Analyse des Stacks aus dem DMFC-System V3.3-1 konnte nicht geklärt werden, wieso im Stackbetrieb höhere Luftüberschüsse notwendig waren, als bei Messungen an Short-Stacks. Im Rahmen der Inbetriebnahme des DMFC-Systems V3.3-2 konnte hier der Schwachpunkt identifiziert werden. Dieser Schwachpunkt lag im eingesetzten Dochtsystem, das das flüssige Wasser aus den Kathodenkanälen absaugt und damit ein Verstopfen dieser Kanäle verhindert. Bei feuchten Dochten besteht jedoch die Gefahr, dass diese sich in Folge von Adhäsionskräften aneinanderlegen und damit die Luftzufuhr zu einzelnen Zellen verhindern. Durch die Integration von Kammstrukturen in den Kathodenauslass des Stacks wird verhindert, dass die Dachte aneinanderhaften (vgl. IEK-3 Report 2011).

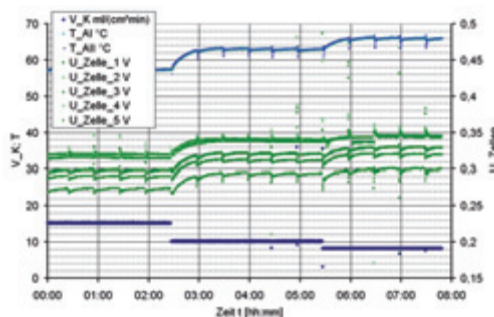


Abb. 76: Vergleichsmessung zum Betrieb mit kleinen Luftüberschüssen

[26] Cabello-Moreno, N.; Crabb, E.; Fisher, J.; Russell, A.; Thompsett, D.: Improving the Stability of PtRu Catalysts for DMFC. ECS Meeting Abstracts, 902 (2009), pp. 983

Um den Nachweis zu erbringen, dass das Problem tatsächlich an dem Verhalten der Dochte liegt, wurde ein Short-Stack mit den bereits im 3.000 h-Versuch getesteten MEAs und Bipolarplatten noch einmal aufgebaut. Die Dochte wurden allerdings nun mit Kämmen fixiert. Dieser Short-Stack wurde im Teststand bei einer Last von $0,14 \text{ A/cm}^2$ belastet und die Luftmenge wurde von $15 \text{ ml/(cm}^2\text{min)}$ über $10 \text{ ml/(cm}^2\text{min)}$ auf $8 \text{ ml/(cm}^2\text{min)}$ reduziert. Bei allen Luftmengen, selbst bei nur $8 \text{ ml/(cm}^2\text{min)}$ ließ sich ein stabiler Betrieb realisieren (vgl. Abb. 76). Unter diesen Bedingungen wurde eine Arbeitstemperatur von 66°C erreicht. Damit konnte gezeigt werden, dass die MEAs die im 3.000 h Versuch eingesetzt wurden auch bei geringen Luftüberschüssen funktionieren und die erhöhten Luftmengen der nicht ausreichenden Fixierung der Dochte geschuldet waren.

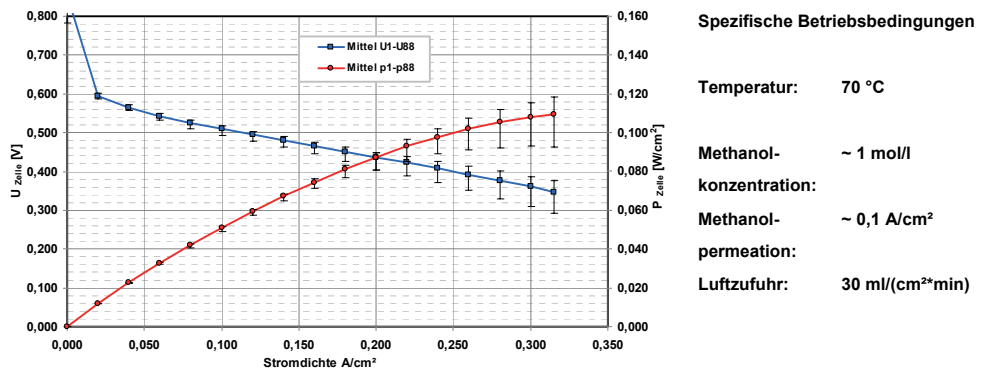


Abb. 77: Leistung der MEAs im Stack (MM-44)

Abb. 77 zeigt eine Strom-Spannungs-Kennlinie als Mittelwert der Zellspannungen in spezifischer Form des für das DMFC-System V3.3-2 aufgebauten Stacks. Diese Darstellung ermöglicht den Vergleich mit Werten aus anderen Testzellen. In blauer Farbe ist die Strom-Spannungs-Kennlinie bezogen auf die linke Ordinate dargestellt. In roter Farbe die Strom-Leistungs-Kennlinie bezogen auf die rechte Ordinate. Die Fehlerbalken zeigen die kleinste und größte Zellspannung bzw. die dazugehörige minimale und maximale spezifische Leistung der Zellen an.

4.2.2.2 Systembetrieb und Wirkungsgrad

Durch die Modifikation des Dochtsystems ist nun auch ein stabiler Betrieb bei geringen Luftmengen möglich. Dies führt zur entscheidenden Verbesserung für den Systembetrieb, weil der Stack im System V 3.3-2 mit weniger als 50 % der Kathodenluftmenge des Vorgängerstacks betrieben werden kann. Dies hat folgende positive Auswirkungen:

- Die Anodentemperatur (Betriebstemperatur) wird erhöht.
- Die Methanolkonzentration kann verringert werden, um die Permeationsverluste zu minimieren.
- Der spannungsbezogene Wirkungsgrad und der Brennstoffnutzungsgrad steigen und daraus resultiert eine Steigerung des Systemwirkungsgrades auf 29 %.
- Der elektrische Eigenverbrauch des Kathodenlüfters verringert sich.

- Für die Wasserrückgewinnung aus der Kathodenluft bedeutet die Verringerung der Kathodenluftmenge eine Erhöhung der Autarkietemperatur und damit weniger Kühllüfterleistung. Dadurch erhöht sich der Systemwirkungsgrad.

Dies hat zur Folge, dass das zweite DMFC-System V 3.3 mit Wirkungsgrad optimierten Betriebsparametern betrieben werden kann. In Tab. 14 ist ein Vergleich der Betriebsparameter und Wirkungsgrade bei Begin of Life (BOL) beider Systeme aufgelistet.

Betriebsparameter	System DMFC V3.3-1	System DMFC V3.3-2
Kathodenluftmenge [g/s]	11	5
Methanolvolumenstrom [l/h]	0,9	0,6
Methanolkonzentration [mol/l]	0,8	0,45
Anodentemperatur [°C]	55	61
Stackwirkungsgrad (BOL) [%]	27	29
Systemwirkungsgrad (BOL) [%]	23	28

Tab. 14: Betriebsparameter und Wirkungsgrade beider Systeme im Vergleich

Durch die beschriebenen Maßnahmen wurde der Systemwirkungsgrad um 5 Prozentpunkte auf 29 % gesteigert. Die Abb. 78 stellt die Anteile der Einzelverbraucher dar und zeigt die Auswirkungen der Kathodenluftreduzierung auf den Systembetrieb DMFC V 3.3-2 im Vergleich zum Vorgängersystem. Die mittlere elektrische Leistungsaufnahme der Peripheriekomponenten im Systembetrieb DMFC V 3.3-1 beträgt 186 W. Die Reduzierung der Kathodenluftmenge im DMFC-System V 3.3-2 hat demnach eine direkte Auswirkung auf die Leistungsaufnahme des Kathodengebläses und der Kondensatorlüfter und entspricht rund 40 W. Dennoch bleiben die Kühllüfter die größten Einzelverbraucher im System. Die Optimierung der Kathodenluftversorgung und der Wasserrückgewinnung tragen also zur Effizienzsteigerung des Systems bei.

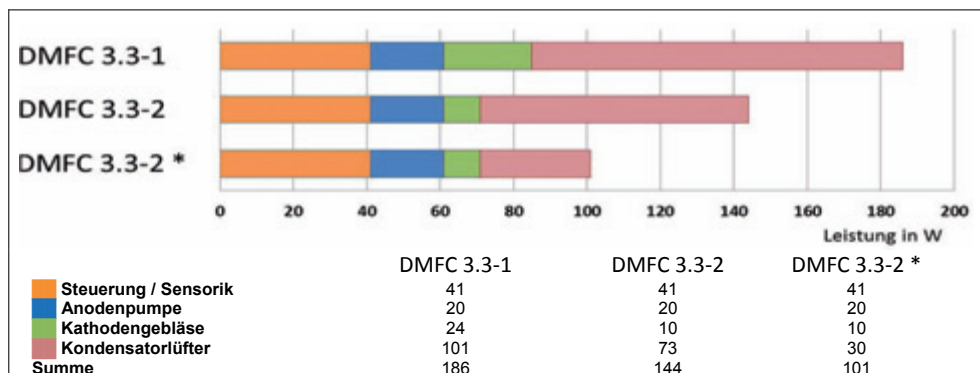


Abb. 78: Vergleich der Peripherieleistung

Während des Langzeitbetriebs des DMFC-Systems V3.3-2 ist deshalb eine Temperaturregelung der Kühllüfter (DMFC 3.3-2*) umgesetzt worden, um eine weitere Steigerung des Systemwirkungsgrades zu erzielen. Die Temperaturregelung der Kühllüfter minimiert deren

elektrische Leistungsaufnahme und verringert die Peripherieleistung um ca. weitere 40 W, dies entspricht einer Verbesserung des Gesamtperipheriewirkungsgrades von 6 %. Durch die Optimierung der Kühllüfteransteuerung lässt sich somit der Peripherieverbrauch auf insgesamt ca. 100 W reduzieren. Durch die Einsparung von Peripherieleistung kann der Stack bei gleicher Fahrzyklusleistung im Mittel bei höheren Zellspannungen betreiben werden. Dies erhöht wiederum den Spannungswirkungsgrad.

Neben den Arbeiten zum Systembetrieb und Wirkungsgrad wurde das Fertigungsverfahren des Kondensators von Klebe- auf Schweißtechnik umgestellt. Hierdurch wird vermieden, dass Kontaminationen aus den Dicht- und Klebstoffen in das Kondensat gelangen können und trägt zur Langzeitstabilität des Systems bei.

4.2.2.3 Langzeitstabilität und Verfügbarkeit

Im Juli 2010 wurde die Langzeituntersuchung des DMFC-Systems V 3.3-2 gestartet. Der Dauerversuch mit realistischem und hoch dynamischen Lastprofil eines Kommissioniergehätes läuft bis dato (Stand 31.12.2012). Dabei konnten bis jetzt 16.907 Betriebsstunden nachgewiesen werden. In Abb. 79 ist die Stackalterung (ermittelt aus nach Stromdichten gefilterten Daten) bei unterschiedlichen Stromdichten dargestellt. Dabei beträgt die Alterungsrate des Stacks etwa $10 \mu\text{V/h}$ @ $0,1 \text{ A/cm}^2$. Durch die getroffenen Modifizierungen des DMFC-Systems V 3.3-2 konnte somit die Alterungsrate um mehr als Faktor 5 von $52 \mu\text{V/h}$ im ersten System auf $10 \mu\text{V/h}$ im aktuellen System vermindert werden.

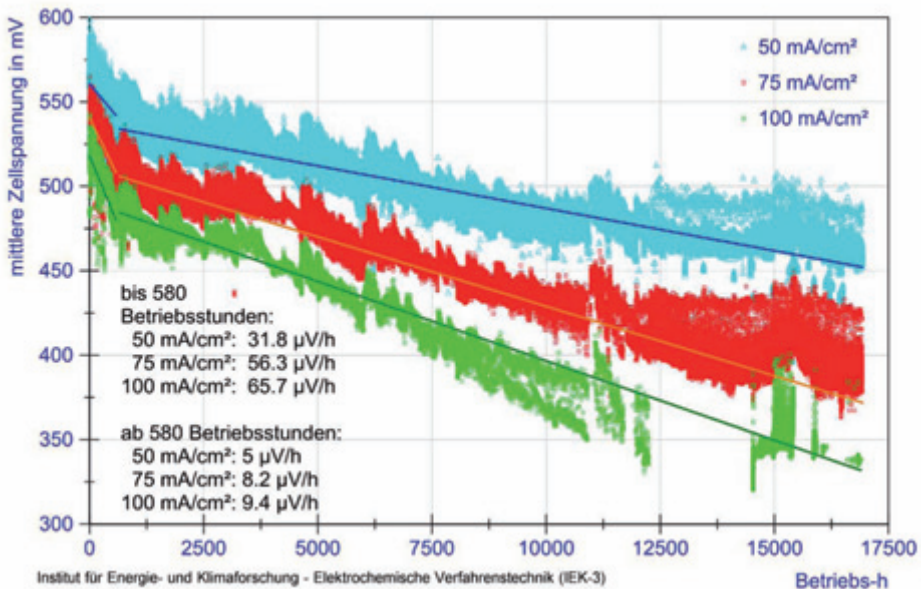


Abb. 79: Darstellung der Stackalterung für das DMFC-System V3.3-2 als Spannungsverlust bei konstanter Stromdichte (Filterung der Massdaten-Stand 31.12.2012)

Gleichzeitig konnte die Verfügbarkeit des zweiten Systems um 15 % gesteigert werden (vgl. Tab. 15). Trägt man die Anzahl der Störmeldungen über die Zeit auf, so wird deutlich, dass Anfangs eine höhere Dichte von Störungen vorlag. Dies ist insbesondere auf Kommunika-

tionsprobleme zwischen Systemkomponenten zurückzuführen. Weiterhin waren im Juni 2011, im April und November/Dezember 2012 auch Parameteranpassungen in Folge der Stackalterung erforderlich. Insbesondere die temperaturabhängig Steuerung der Stackspannung in Zusammenhang mit der Stromänderungsgeschwindigkeit musste so eingestellt werden, dass die erforderliche Durchschnittsleistung zur Verfügung gestellt werden konnte. Bei der Parametersuche gab es zu den genannten Zeitpunkten häufig Zellspannungsunterschreitungen. Hier könnte in Zukunft mit alterungsabhängigen Parametern Abhilfe geschaffen werden.

	DMFC V3.3-2	DMFC V3.3-1
Start Dauerversuch	05.07.2010; 09:47 Uhr	25.10.2009 23:08 Uhr
Zeitpunkt der Auswertung (V3.3-2) bzw. Ende Dauerversuch (V3.3-1)	01.01.2013; 11:12 Uhr	08.03.2010 14:57 Uhr
Vergangene Kalenderstunden	21.865 h	3.208 h
Geplante Stillstandszeiten	1.988 h	17 h
Betriebsstunden	16.931 h	2.225 h
Anzahl der Störmeldungen	525	272
Verfügbarkeit	85 %	70 %

Tab. 15: Vergleich der Verfügbarkeit der DMFC-Systeme V3.3

Abb. 80 zeigt die Störungen die zur Abschaltung des DMFC-Systems V3.3-2 geführt haben. Als wesentliche Ursachen für die Systemausfälle zeigten sich mit 28 % Zellspannungsverletzungen. Hierbei sind allerdings mindestens zu einem Drittel Kontaktierungsprobleme für unnötige Abschaltungen verantwortlich. Da Zellspannungen als Differenzen zwischen zwei Zellen gemessen werden, führt ein Kontaktierungsproblem zwischen Stack und Zellspannungsüberwachung (CVM) dazu, dass eine Zellspannung zu niedrig und die andere benachbarte zu groß dargestellt werden. Betrachtet man den Mittelwert, so passt dieser zu den rest

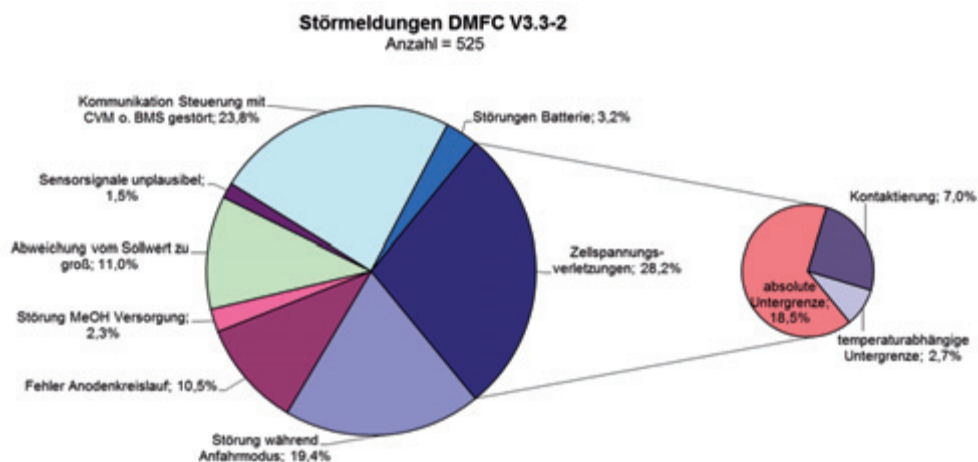


Abb. 80: Störungsstatistik DMFC-System V3.3-2 (Status 01.01.2013)

lichen Zellen. Der zweite wesentliche Grund besteht in Parameteranpassungen, die aufgrund der Stackalterung erforderlich wurden, aber nicht immer sofort erfolgreich umgesetzt werden konnten.

Mit fast 24 % fallen als nächstes die Kommunikationsstörungen zwischen Steuerung, Batteriemanagementsystem (BMS) und der Zellspannungsüberwachung ins Gewicht. Diese Komponenten kommunizieren innerhalb eines CAN-BUS. Mit Hilfe von Softwareupdates für die Systemsteuerung (u.a. Taktänderungen und Reduktion der aufzuzeichnenden Daten auf Extremwerte) wurden deutliche Verbesserungen erzielt. Manche Ausfälle sind aber noch ungeklärt und möglicherweise in unbekannten bzw. noch falsch interpretierten Codierungen der Softwarehersteller für das BMS und die CVM begründet.

Weitere knapp 20 % der Störungen entstehen während des Anfahrens. Hier handelt es sich im Wesentlichen darum, dass der Stack während des Anfahrens nicht schnell genug auf Betriebstemperatur geheizt wird oder Füllstandskriterien im Anodenkreislauf verletzt wurden. Diese Punkte lassen sich durch Parameteränderung leicht verbessern und haben nur geringen Anteil an der fehlenden Verfügbarkeit

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Störungsbehandlung der Systemsteuerung logisch und werterhaltend arbeitet. So konnten bisher über 16.900 Betriebsstunden (Stand Dezember 2012) erreicht werden.

4.3 Untersuchung der Degradationsphänomene in SOFC-Stacks

Die Langzeitstabilität ist immer noch eine der wichtigsten Anforderungen an Brennstoffzellen, insbesondere bei stationären Anwendungen, für die über 40.000 Betriebsstunden bei einem zulässigen Leistungsverlust von weniger als 10 % erforderlich sind. Im Rahmen des EU-Projekts Real-SOFC (2004–2008) wurde eine erste systematische Untersuchung des Degradationsverhaltens von SOFC-Stacks mit planaren anodengestützten Zellen angestoßen [27]. Drei Stack-Serien mit jeweils zwei bzw vier anodengestützten Zellen wurden für eine Dauer von 3.000 bis 10.000 Stunden bei variierenden Brennstoff- und Lastbedingungen getestet [28]. Diese Untersuchung hat gezeigt, dass abhängig von der Werkstoffkombination und den Betriebsbedingungen bestimmte Prozesse, die zu einem unerwünschten progressiven Degradationsverhalten führen, bereits nach 1.500 – 2.000 Betriebsstunden auftreten können, oder aber auf einen Zeitpunkt jenseits 10.000 Stunden herausgezögert werden kann. Aufgrund dieser Erfahrungen ist es notwendig, Dauertests von mehr als 10.000 Stunden unter realen Bedingungen durchzuführen, um festzustellen, ob physikalische oder chemische Effekte auftreten, die zum plötzlichen Versagen von Bauteilen führen können oder ob im Laufe der Zeit verschiedene Prozesse stattfinden, die zu unterschiedlichen Degradationsraten führen. Mit Hilfe intensiver Post-Test-Analysen und grundlegender Untersuchungen des Reaktionsmechanismus zwischen den Werkstoffen soll ein detailliertes Verständnis des Funktionsmechanismus erreicht werden.

4.3.1 Short Stack-Test

Stack ID	Temp. [°C]	Cathode	Fuel	Protective coating*	Duration [h]	Voltage Degradation [%/1000h]
F1002-95	700	LSCF	H ₂ (20% H ₂ O) u _F = 40%	Mn-oxide by WPS	17.660	1.4
F1002-97	700	LSCF	H ₂ (20% H ₂ O) u _F = 40%	Mn-oxide by WPS	> 47.000	1.0
F1002-132	800	LSCF	H ₂ (20% H ₂ O) u _F = 40%	Mn-oxide by WPS	15.144	2.2
F1004-08	800	LSM	H ₂ (20% H ₂ O) u _F = 40%	MnCoFe-spinel by APS	19.036	0.5
F1004-21	700	LSCF	H ₂ (20% H ₂ O) u _F = 40%	MnCoFe-spinel by APS	> 17.000	0.1

* WPS: wet powder spraying; APS: atmospheric plasma spraying

Tab. 16: Haltbarkeitstests – Stacks, Parameter und Ergebnisse

-
- [27] Steinberger-Wilckens, R.; Bucheli, O.; de Haart, L.G.J.; Hagen, A.; Kiviaho, J.; Larsen, J.G.; Pyke, S.; Rietveld, G.; Sfeir, J.; Tietz, F.; Zahid, M.: Real-SOFC – A Joint European Effort to Improve SOFC Durability. ECS Transactions, 25 (2009), 43-56
- [28] de Haart, L.G.J.; Mouglin, J.; Posdziech, O.; Kiviaho, J.; Menzler, N.H.: Stack Degradation in Dependence of Operation Parameters; the Real-SOFC Sensitivity Analysis. Fuel Cells – from Fundamentals to Systems, 9 (2009), 794-804

Die Haltbarkeitstests werden vor allen an Shortstacks mit zwei bzw. vier Zellen im Jülicher F-Design für planare Zellen durchgeführt, daß seit 2002 verwendet wird. In allen Stacks wurden Zellen mit einem Anodensubstrat in der Größe 10 cm x 10 cm mit einer effektiven Elektrodenfläche von 80 cm² verwendet.

Die Zellen haben entweder eine doppellagige LSM/YSZ-Kompositkathode oder ein einlagige LSCF-Kathode. Im letzterem Falle wird zwischen dem YSZ-Elektrolyt und der LSCF-Kathodenschicht eine CGO-Zwischenschicht aufgebracht.

Tab. 16 zeigt einige Shortstacks, die in den letzten fünf Jahren mindestens 10.000 Stunden lang in Betrieb waren. Alle Haltbarkeitstests wurden bei einer konstanten Stromdichte von 0,5 A cm⁻² durchgeführt, und die Zellspannungen wurden als Funktion der Zeit aufgezeichnet.

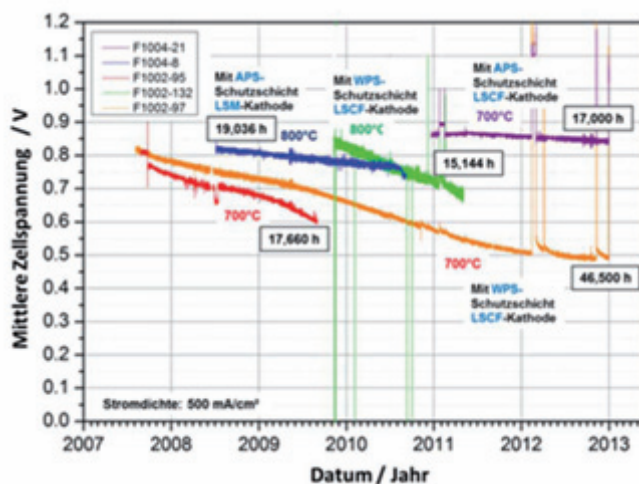


Abb. 81: Mittlere Zellspannung als Funktion der Datums für Shortstacks F10

Abb. 81 zeigt die durchschnittlichen Zellspannungen als Funktion von Zeit und Startzeitpunkt für die fünf Shortstacks in Tab. 16. Zu beachten ist die Skala, die mehr als fünf Jahre umfasst. Der Stack F1002 97 mit einer mittels Nasspulverspritzten hergestellten Schutzschicht und LSCF-Kathoden wurde im August 2008 in Betrieb genommen und hat inzwischen eine Betriebsdauer von 47.000 Stunden erreicht. Er weist dabei eine durchschnittliche Degradation von 8 mV/1.000 h auf, was einem Leistungsverlust von 1 %/1.000 h entspricht. Die erreichte Betriebsdauer stellt für planare SOFC-Stacks einen Weltrekord dar, der beweist, dass die angestrebten 40.000 Betriebsstunden machbar sind. Der Test zeigt auf eindrucksvolle Weise, dass selbst bei einer langen Betriebsdauer keine progressive Degradation durch unerwartete Materialwechselwirkungen auftreten muss.

Der Shortstack F1004-21, mit einer mittels atmosphärischem Plasmaspritzen aufgebraute Schutzschicht und LSCF-Kathoden, hat etwa 17.000 Betriebsstunden mit einer Degradation von weniger als 1 mV/1000 h erreicht, was einem Leistungsverlust von etwa 0,1 %/1.000 h entspricht (siehe Abb. 82). Die angestrebte Degradationsrate von 0,25%/1.000 konnte also deutlich unterboten werden. Mit weiteren Dauertests zwischen 15.000 und 20.000 Stunden wurden die Auswirkungen von Betriebstemperatur und Kathodenmaterial untersucht. Die Post-Test-Analyse ergab, dass bei Verwendung von LSM-Kathoden für mehr als 15.000 Betriebsstunden bei 800 °C das Elektrolyt durch die Mangandiffusion aus der Kathode in die Korngrenzen des Elektrolyts mechanisch beschädigt wird. Dies führt wahrscheinlich zu einer

Abnahme der ionischen Leitfähigkeit, einer mechanischen Beeinträchtigung und schließlich zu einer Abtrennung der Korngrenzen und Risswachstum. Das Wachstum dieser Risse führte schließlich zum Bruch einer Zelle, der Verbrennung des Brenngases und dem plötzlichen Versagen des Stacks [29]. Das verwendete Post-Test-Charakterisierungsverfahren ist in [30] beschrieben.

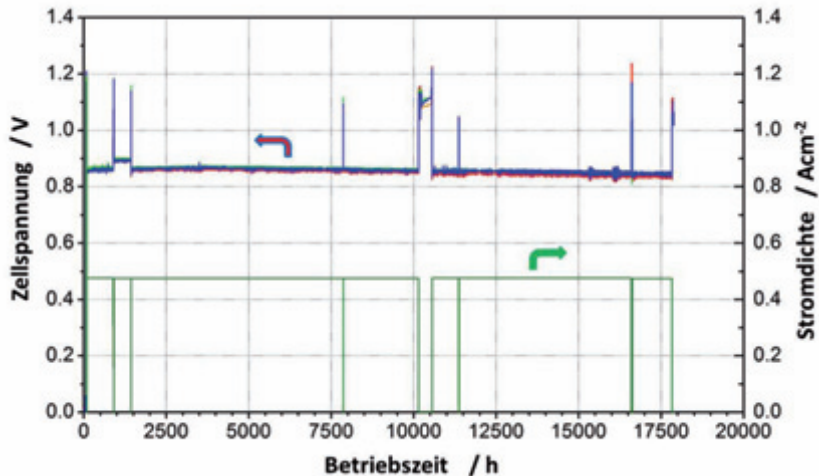


Abb. 82: F1004-21: Langzeittest mit Wasserstoff bei 0,5 A/cm² und 700 °C

Für alle beschriebenen Stacks werden die resultierenden relativen Degradationsraten pro 1.000 Stunden als Spannungsabfall am Lebensende im Vergleich zur anfänglichen Zellspannung ebenfalls in Tab. 16 dargestellt.

4.3.2 Untersuchung der Werkstoffwechselwirkungen

4.3.2.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Ionischer Transport in Oxidkeramiken ist eine notwendige Voraussetzung für die Funktion von Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) oder Sauerstoffsensoren (Lambda-Sonde). Neben dem gewünschten Transport von Oxidionen ist der diffusive Transport von Kationen allerdings auch die Ursache von (Hochtemperatur-) Degradationsphänomenen. Ionenleitung und Diffusion entlang innerer und äußerer Grenzflächen wie Korngrenzen, Phasengrenzen oder Oberflächen ist in der Regel deutlich schneller als in einer Volumenphase.

Mit zunehmender Miniaturisierung von Funktionseinheiten bzw. mit dem Einsatz von Dünnschichten steigen die Anteile von Grenzflächen bzw. von grenzflächennahen Bereichen im Vergleich zum Gesamtvolumen. Damit nimmt auch der Einfluss von Grenzflächentransport auf die Gesamteigenschaften des Systems zu. Die Stabilität von Mikro-/Nanostrukturen wird

[29] Malzbender, J.; Batfalsky, P.; Vaßen, R.; Shemet, V.; Tietz, F.: Component interactions after long-term operation of an SOFC stack with LSM cathode. *Journal of Power Sources* 201 (2011), 196-203

[30] Menzler, N.H.; Batfalsky, P.: Post-Test Characterization of Solid Oxide Fuel-Cell Stacks. WILEY-VCH, FC Science & Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology, edited by D. Stolten and B. Emonts, ISBN 978-3-527-33012-6 (2012), 469-4

daher durch Grenzflächentransport (und Oberflächenenergie) limitiert und entscheidet so über die Lebensdauer der ganzen Funktionseinheit. Ausgehend von der beschriebenen Problematik werden folgende mit der SOFC verbundene Fragestellungen bearbeitet:

- Diffusion von Oxidkomponenten des Kathodenmaterial durch Diffusionsbarrierschichten, Einfluss der Kornstruktur der Barrierschicht auf das Langzeitdegradationsverhalten
- Grundlegende Untersuchung zum Oxidionentransport in YSZ-Multischichten, Einfluss der Grenzflächenstruktur und von lokalen mechanischen Spannungsfeldern

4.3.2.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

SrO-Diffusion in CGO-Barrierschichten

In einer anodengestützten SOFC wird zur Minimierung des Zellwiderstands als oxidionenleitender Elektrolyt eine möglichst dünne Schicht aus kubisch (Yttriumoxid) stabilisierten Zirkoniumdioxid, $Zr_{0,85}Y_{0,15}O_2$ (YSZ), aufgebracht. Zur Nutzung von Lanthan-Strontium-Cobalt-Eisenoxid $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF) als Kathodenmaterial muss eine Diffusionsbarrierschicht aus oxidionenleitendem $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ (CGO) zwischen Elektrolyt und Kathode aufgebracht werden, um den diffusiven Transport von SrO (und La_2O_3) zur YSZ-Elektrolytschicht zu minimieren. Das SrO reagiert mit YSZ unter Bildung einer nur sehr schlecht oxidionenleitenden $SrZrO_3$ -Schicht, die den Gesamt Widerstand der Zelle erhöht und so die verfügbare elektrische Leistung verringert [31]. Über den Diffusionskoeffizienten $D_{Sr^{2+}}(bulk)$ von Sr^{2+} in der Volumenphase wie auch über den Korngrenzdiffusionskoeffizient $D_{Sr^{2+}}(gb)$ ist nur sehr wenig Literatur verfügbar [31, 32, 33, 34]. Die vorhandenen Daten deuten aber an, dass die Korngrenzdiffusion mindestens zwei Größenordnungen schneller ist als der Volumentransport (Abb. 81).

Im Rahmen einer über den TT-Fonds geförderten Studie (DegraSOFC-S) soll der mittlere Diffusionskoeffizient $D_{Sr^{2+}}$ von Sr^{2+} in CGO-Dünnschichten als Funktion der Korngrenzdicke und -struktur untersucht werden. Hierbei werden CGO-Dünnschichten mit ca. 500 nm bis 1 μm Dicke auf unterschiedliche YSZ-Substrate mit unterschiedlichen Korngrenzichten durch Benutzung verschiedener Herstellungsverfahren und Herstellungsparameter präpariert. Die Morphologie der Proben wird mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die kristalline Struktur und Textur mittels Röntgenbeugung (XRD) und Polfigurmessungen untersucht. Die XRD- und Polfigurmessungen werden in Zusammenarbeit mit dem IEK-2 durchgeführt. Erste Untersuchungen zeigen abhängig von der Probenherstellung und dem Substrat eine breite Variation der Schichttextur (siehe Abb. 83):

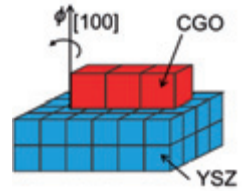
-
- [31] Knibbe, R.; Hauch, A.; Hjelm, J.; Ebbesen, S.D.; Mogensen, M.: Durability of Solid Oxide Cells. Green, 1 (2011), 141
- [32] Sakai, N.; Kishimoto, H.; Yamaji, K.; Horita, T.; Brito, M.E.; Yokokawa, H.: Interface Stability of Perovskite Cathodes and Rare-Earth Doped Ceria Interlayer in SOFCs. Journal of the Electrochemical Society, 154 (2007), B1331
- [33] Sakai, N.; Kishimoto, H.; Yamaji, K.; Horita, T.; Brito, M.E.; Yokokawa, H.: Degradation Behaviour at Interface of LSCF Cathodes and Rare Earth Doped Ceria. ECS Transactions, 7 (2007), 389
- [34] Sakai, N.; Yamaji, K.; Horita, T.; Yokokawa, H.; Kawakami, A.; Matuoka, S.; Watanabe, N.; Ueno, A.: Extended Abstract of the 13th Symposium of SOFC Society of Japan. (2004) 58-63

YSZ-Substrat**CGO-Schicht****Textur**

(100) YSZ-Einkristall

Magnetron-sputtern (IEK-1)

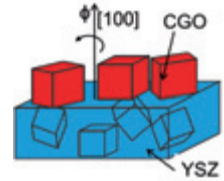
(100) CGO \parallel (100) YSZ
[010] CGO \parallel [010] YSZ,
nur eine Orientierung, nur
geringe Fehlausrichtungen
($\phi \approx \pm 5^\circ$)



siebgedruckte YSZ-Schicht ohne Vorzugsorientierung (SOFC-Substrat)

Magnetron-sputtern (IEK-1)

(100) CGO \parallel (100) YSZ,
Fasertextur, keine azimutale
Vorzugsorientierung



siebgedruckte YSZ-Schicht ohne Vorzugsorientierung (SOFC-Substrat)

Elektronenstrahlverdampfung (IEK-1)

keine klare
Vorzugsorientierung

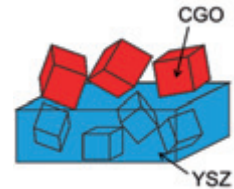


Abb. 83: Variation der CGO-Schichttextur durch unterschiedliche Auftragsverfahren

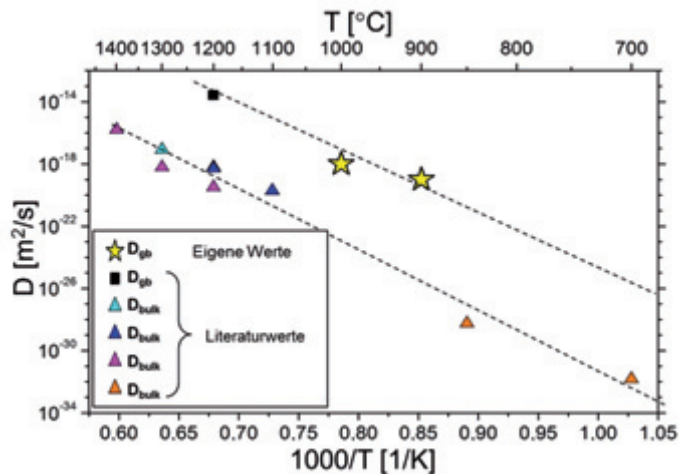


Abb. 84: Diffusionskoeffizient $D_{\text{Sr}^{2+}}$ von Sr^{2+} in CGO im Volumen (bulk) und entlang von Korngrenzen (gb) als Funktion der reziproken Temperatur; Erste Ergebnisse aus ToF-SIMS-Analysen (Stern) im Vergleich mit Literaturdaten aus [31 - 34]

Auf die CGO-Dünnschichtproben wird als Quelle für das Diffusionsexperiment eine SrO-Schicht mittels Molekularstrahlepitaxie aufgebracht (JCNS-2/PGI-4). Die Diffusionsexperimente werden durch Auslagern der Proben an Luft im Temperaturbereich zwischen 600 und 1.000 °C durchgeführt. Die Analyse der resultierenden Sr-Konzentrationsprofile in den CGO-Schichten erfolgt mittels ToF-SIMS im Zentralinstitut für Analytik (ZCH). Erste Abschätzungen für den Diffusionskoeffizienten von Sr^{2+} entlang Korngrenzen ergeben Werte für $D_{\text{Sr}^{2+}}(\text{gb})$ im Bereich von $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ (900 °C) und $10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ (1.000 °C), siehe Abb. 84.

Aus den Werten für die Korngrenzdiffusion $D_{\text{Sr}^{2+}}(\text{gb})$ bzw. für die Abhängigkeit des mittleren Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Sr}^{2+}}$ von der Korngrenzdicke/-struktur der Barrierschicht soll der Einfluss dieser Prozesse auf die Langzeitdegradation einer SOFC abgeschätzt werden, d.h. für Laufzeiten oberhalb 40.000 h. Aus einer maximalen Korngrenzdicke, die sich noch nicht limitierend auf die Lebensdauer der SOFC auswirkt, lassen sich Vorgaben für die Führung der Beschichtungsprozesse ableiten. Prinzipiell ungeeignete Beschichtungstechniken, die stets zu zu großen Korngrenzichten führen, lassen sich so ausschließen.

O^{2-} -Transport in YSZ-Multischichten

Innere und äußere Grenzflächen fester Ionenleiter zeigen in der Regel eine deutlich von der Volumenphase unterschiedliche ionische Leitfähigkeit und Diffusivität. Es gibt zurzeit noch keine generelle Modellvorstellung für den Grenzflächentransport der alle bisher beobachteten Aspekte einschließt. An einer Fest-Fest-Phasengrenze muss ein Übergang zwischen zwei Gitterstrukturen mit unterschiedlichen Netzebenenanständen und Gittersymmetrien stattfinden. Neben Raumladungs- und Segregationseffekten treten daher im Grenzflächenbereich auch Fehlpassungsversetzungen, strukturell ungeordnete Übergangsbereiche und elastische Verspannungen auf. Ziel dieser Arbeit ist es, die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Grenzflächenmikrostruktur und der veränderten Grenzflächenleitfähigkeit zu untersuchen.

	YSZ/Gd ₂ O ₃	YSZ/Dy ₂ O ₃	YSZ/Y ₂ O ₃	YSZ/Er ₂ O ₃	YSZ/Lu ₂ O ₃	YSZ/Sc ₂ O ₃
Fehlpassung %	5,08	3,70	3,09	2,43	1,02	−4,28

Tab. 17: Prozentuale Fehlpassung für Modellsysteme unterschiedlicher Strukturwerkstoffe

Zur systematischen Untersuchung dieser Phänomene werden mittels gepulster Laserdeposition (PLD) Multischichten aus dem Oxidionenleiter YSZ und einem isolierenden Seltenerdsesquioxid SE_2O_3 mit Bixbyitstruktur hergestellt (SE = Seltenerdmetall). Als Substrat dienen (0001) Al_2O_3 -Einkristalle. Die Bixbyitstruktur leitet sich kristallografisch von der Fluoritstruktur des YSZ ab. Durch Variation des Seltenermetalls können so Grenzflächen mit verschiedenen Fehlpassungen aber vergleichbarer Struktur als Modellsysteme präpariert werden (siehe Tab. 17). An den Modellsystemen werden die (ionische) Leitfähigkeit $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ und die $^{18}\text{O}^{2-}$ Tracerdiffusion $D_{^{18}\text{O}^{2-}}$ parallel zu den Schichten gemessen. Aus der Änderung der Gesamtleitfähigkeit bei Variation der Dicke der YSZ-Lagen lässt sich der Grenzflächentransport bestimmen.

Im Rahmen eines DFG-Projektes (Ko1859/3-1) sind umfangreichere Untersuchungen geplant sowie die weitere Ausarbeitung der theoretischen Beschreibung. In vorangehenden

Arbeiten wurden bereits Untersuchungen an YSZ/Y₂O₃, YSZ/Sc₂O₃ und YSZ/Lu₂O₃-Multischichten durchgeführt [35],[36],[37]:

Im bisherigen Projektverlauf sind in Kooperation mit dem PGI-9 zunächst noch einmal YSZ/Y₂O₃-Multischichten als Referenz hergestellt worden. YSZ/Gd₂O₃-Multischichten konnten erstmals präpariert werden. Die Dicken der Schichten werden systematisch zwischen 1 µm und 10 nm variiert und die Oxidionenleitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 350 und 700 °C impedanzspektroskopisch bestimmt. Die Messung des ¹⁸O²⁻-Tracerdiffusionskoeffizienten ist in Zusammenarbeit mit dem PGI-7 bzw. ZCH (ToFSIMS-Analysen) geplant.

Die Morphologie, die kristalline Struktur und Textur der Multischichten wird mittels SEM, XRD und Polfigurmessungen charakterisiert. Die XRD- und Polfigurmessungen finden in Zusammenarbeit mit dem IEK-2 statt. Im Falle der neu hergestellten YSZ/Gd₂O₃-Multischichten findet man, wie bereits bei YSZ/Y₂O₃, und YSZ/Sc₂O₃ bekannt, nur eine (Haupt-)Orientierung:

$$(0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel (111) \text{ SE}_2\text{O}_3 \parallel (111) \text{ YSZ}$$

Die c-Achse vom Al₂O₃ und die [111]-Richtung im YSZ bzw. SE₂O₃, mit jeweils dreizähliger Symmetrie, sind zueinander parallel. Bei gleicher Orientierung der Achse senkrecht zum Substrat können aber azimuthal verdrehte Varianten auftreten. Im Falle von YSZ/Y₂O₃ ist die Ausbildung der möglichen Orientierungsvarianten jetzt genauer untersucht worden. Abhängig von der Depositionstemperatur existieren drei verschiedene Varianten (siehe Tab. 18):

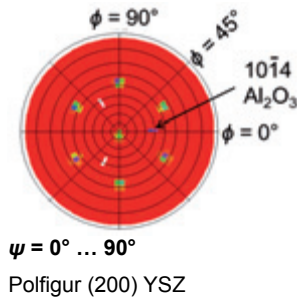
Bei niedrigen Depositionstemperaturen entsteht ein Gemisch aus den zueinander um 180° verdrehten Orientierungsvarianten a) und b). Bei höheren Depositionstemperaturen wird nahezu ausschließlich Orientierungsvariante c) gebildet. Die ebenfalls denkbare zu c) um 180° verdrehte Variante d) kommt nicht im nennenswerten Ausmaß vor.

In Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik/Halle sind TEM/SAED und HRTEM-Untersuchungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse bestätigen die über XRD und Polfiguren gefundenen Orientierungsbeziehungen zwischen den Schichten. In allen bislang hergestellten Multischichten findet man in den Lagen mittlere Kristallitgröße zwischen 30 und 100 nm. HRTEM-Aufnahmen zeigen nahezu versetzungsfreie (kohärente) Phasengrenzen zwischen säulenförmigen Kristalliten. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass die fehlpassungsbedingten mechanischen Spannungen nur in einen begrenzten Bereich vorliegen und mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche relaxieren können.

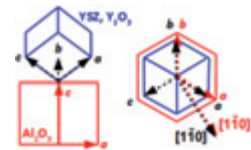
Ebenfalls an YSZ/Y₂O₃ -Multischichten sind erstmals die auftretenden mechanischen Spannungen als Funktion der Dicke der YSZ-Lagen röntgenografisch genauer bestimmt worden. Die genaue Analyse der Reflexlagen der (111) YSZ- und (222) Y₂O₃-Netzebenen parallel zur Schichtebene (0°) und etwa senkrecht (70,5°) dazu bestätigt die Relaxation der mechanischen Spannungen im Kristallitvolumen und die Lokalisierung in einem grenzflächennahen

-
- [35] Korte, C.; Peters, A.; Janek, J.; Hesse, D.; Zakharov, N.: Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices - The semicoherent multilayer system YSZ (ZrO₂ + 9.5 mol% Y₂O₃)/Y₂O₃. Phys. Chem. Chem. Phys., 10 (2008), 4623
- [36] Schichtel, N.; Korte, C.; Hesse, D.; Janek, J.: Elastic strain at interfaces and its influence on ionic conductivity in nanoscaled solid electrolyte thin films-theoretical considerations and experimental studies. Phys. Chem. Chem. Phys., 11 (2009), 3043-3048
- [37] Korte, C.; Schichtel, N.; Hesse, D.; Janek, J.: Influence of interface structure on mass transport in phase boundaries between different ionic materials Experimental studies and formal considerations. Monatsh. Chem. – Ch 140 (2009), 1069-1080

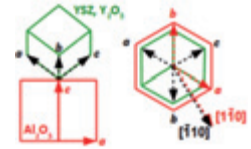
**Niedrige Depositions-temperatur,
< 500 °C**



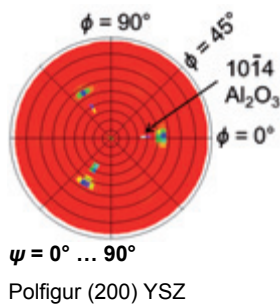
a)
[110] Al_2O_3 ||
[110] Y_2O_3 || [110] YSZ



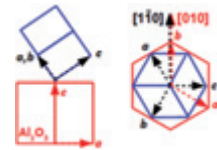
b)
[110] Al_2O_3 ||
[110] Y_2O_3 || [110] YSZ



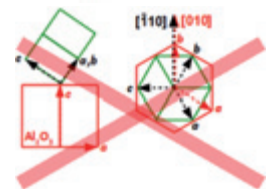
**Hohe Depositions-temperatur
> 500 °C**



c)
[010] Al_2O_3 ||
[110] Y_2O_3 || [110] YSZ



d)
[010] Al_2O_3 ||
[110] Y_2O_3 || [110] YSZ



Tab. 18: Orientierungsvarianten von YSZ/ Y_2O_3 für niedrige und hohe Depositionstemperaturen

Bereich (Abb. 85, oben). Für große Schichtdicken sind die Reflexlagen durch den nur wenig verspannten Volumenanteil bestimmt und entsprechen annähernd den Literaturwerten. Für kleine Schichtdicken nimmt der Volumenanteil ab, so dass die Reflexlagen zunehmend von dem verspannten grenzflächennahen Bereichen bestimmt werden. Der Netzebenenabstand im YSZ senkrecht zur Grenzfläche nimmt immer weiter zu und der im Y_2O_3 ab, bis sie sich entsprechend der kohärenten Grenzflächenstruktur einen gemeinsamen Wert annähern. Umgekehrt nehmen aufgrund der Querkontraktion die Netzebenenabstände parallel zur Grenzfläche im YSZ zu und im Y_2O_3 ab.

In vorangehenden Arbeiten zeigt sich in Multischichten mit dilativer Verspannung (YSZ/ Y_2O_3) des YSZ eine Zunahme und mit kompressiver Verspannung (YSZ/ Sc_2O_3) eine Abnahme der Oxidionengrenzflächenleitfähigkeit und -diffusion im Vergleich zur Volumenphase (Abb. 85, unten). Für die YSZ/ Y_2O_3 -Multischichten korreliert die Zunahme des Anteils der mechanisch (dilatativ) verspannten Grenzflächenregion mit einer Zunahme des ionischen Transports.

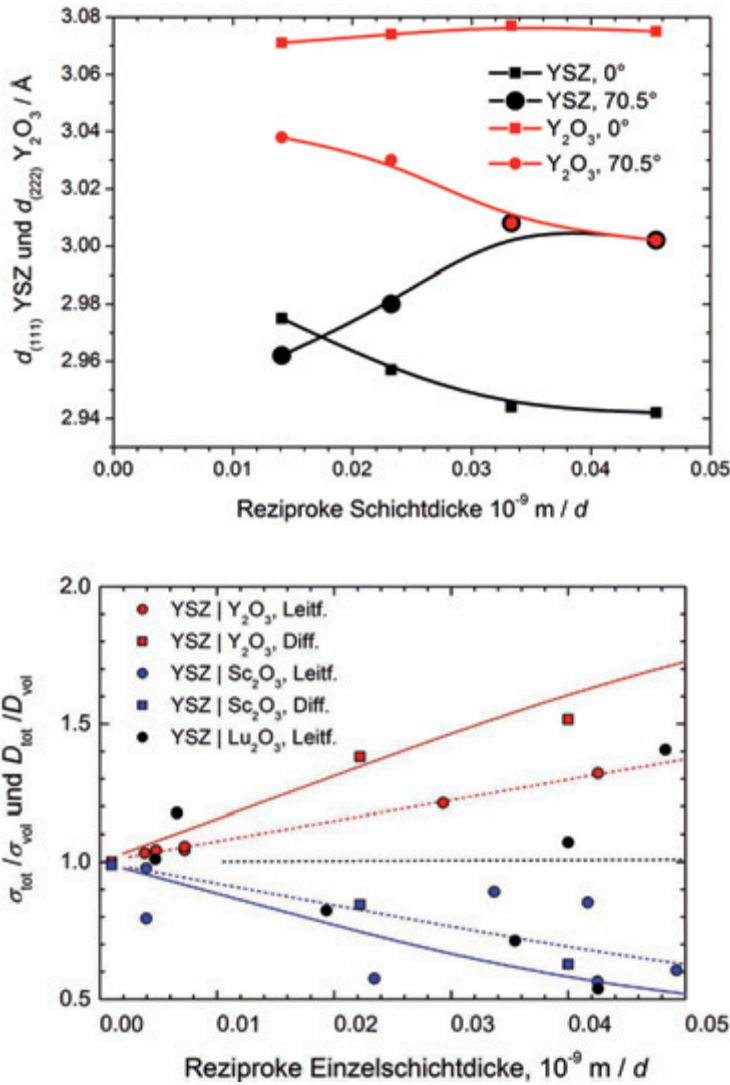


Abb. 85: (Mittlere) Gitterkonstanten in einer YSZ/ Y_2O_3 Multischichtprobe parallel zur Substratebene (0°) und annähernd senkrecht ($70,5^\circ$) dazu als Funktion der Einzelschichtdicke d (oben). Mittlere ionische Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizient (normiert auf die Volumenwerte) als Funktion der Einzelschichtdicke d für YSZ/ Y_2O_3 -, YSZ/ Lu_2O_3 - und YSZ/ Sc_2O_3 -Multischichten (unten). Literaturdaten aus vorangehenden Studien [35 - 37]

Basierend auf den Beobachtungen konnte ein analytisches Modell für die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen mechanischen Spannungsfeldern in Fest-Fest-Grenzflächen und deren Effekt auf die ionische Leitfähigkeit σ_{tot} (und Diffusion) parallel zu Grenzfläche weiterentwickelt werden. Grundlage sind durch Scherung exponentiell relaxierende Spannungsfelder ausgehend von der Phasengrenze zwischen zwei Kristalliten. Voraussetzung für eine Relaxation durch Scherung sind verhältnismäßig kleine Kristallitquerschnitte in den

Schichtlagen. Letzteres liegt entsprechend der HRTEM-Untersuchungen vor (30 – 100 nm). Die maximale Verspannung ε_0 hängt von der Gitterfehlpassung zwischen den Phasen ab. Zur Vereinfachung Eigenschaften angenommen (Beschreibung nur mit einem Young-Modul Y und Querkontraktionszahl ν). Aus der mechanischen Verspannung ε_0 resultiert ein isostatischer Druck der entsprechend dem Aktivierungsvolumen $\Delta V_m^\#$ ionische Transportprozesse beeinflusst (Druckabhängigkeit des Arrheniusgesetz):

$$\frac{\sigma_{tot}(d^*)}{\sigma_{vol}} = \frac{1}{d^*} \int_0^{d^*} \exp\left(\alpha \varepsilon_0 \frac{\cosh z'}{\cosh d^*}\right) dz' \text{ mit } d^* = \frac{d}{2\delta_0}, \delta_0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1-\nu}{1+\nu}} \text{ / und } \alpha = \frac{2}{3} \frac{\Delta V_m^\#}{RT} \frac{Y}{1-\nu}$$

Das Ausmaß der Erhöhung der mittleren Oxidionenleitfähigkeit σ_{tot} (und -diffusivität) der Multischicht und deren funktionaler Verlauf in Abhängigkeit der Schichtdicke d für YSZ/ Y_2O_3 , YSZ/ Sc_2O_3 und YSZ/ Lu_2O_3 kann mit der abgeleiteten Beziehung gut beschrieben werden. Hierbei ist σ_{vol} die ionische Leitfähigkeit der unverspannten Volumenphase. Als Parameter gehen ausschließlich die mechanischen Konstanten Y , ν und das Aktivierungsvolumen $\Delta V_m^\#$ des YSZ sowie der mittlere Kristallitquerschnitt l ein. Die aus Kurvenanpassungen erhaltenen Werte für die Kristallitquerschnitte l sind in Übereinstimmung den HRTEM-Untersuchungen (30 – 50 nm). Für einen Ionentransportmechanismus über Leerstellen wie im YSZ ist das Aktivierungsvolumen stets positiv, d.h. im Übergangszustand wird das Gitter durch das in die Leerstelle springende (Oxid-)Ion lokal aufgeweitet. Entsprechend dem Modell kann man daher allgemein zeigen, dass für eine dilatative Grenzflächenspannung die ionische Leitfähigkeit entlang der Grenzfläche erhöht und eine kompressive Spannung erniedrigt wird.

4.4 Untersuchung von Alterungsprozeduren bei der autothermen Reformierung

Die strategische Ausrichtung der Arbeiten der Abteilung Brenngaserzeugung und Systeme des IEK-3 ist bestimmt durch das Ziel, ein HT-PEFC-System auf Basis der autothermen Reformierung von Mitteldestillaten wie Kerosin oder Diesel zu entwickeln. Die anvisierte Leistungsklasse beträgt 5 – 10 kW_{el}. Dieser Wert ist insbesondere interessant für Anwendungen eines HT-PEFC-Systems als Auxiliary Power Unit (APU) zur Bordstromversorgung im Luftfahrt- und Lkw-Bereich. Ein entscheidendes Kriterium für die Reife einer neuen Technologie ist ihre Langzeitstabilität unter den Bedingungen der vorgesehenen Anwendung. Um für diesen Punkt erste orientierende Daten sammeln zu können, wurde mit dem autothermen Reformier ATR 9.2, einer der zentralen Komponenten eines Brennstoffzellensystems, ein Langzeitexperiment unter Laborbedingungen begonnen, das zu dem Zeitpunkt, zu dem dieser Beitrag verfasst wurde, noch nicht beendet ist. Ziel des Versuches ist es, eine Langzeitstabilität von 10.000 Stunden zu demonstrieren. Für diese Betriebszeit ist die Konstruktion des ATR 9.2 hinsichtlich seiner Materialien, Rohrwandstärken, Schweißzusatzstoffe etc. aus gelegt.

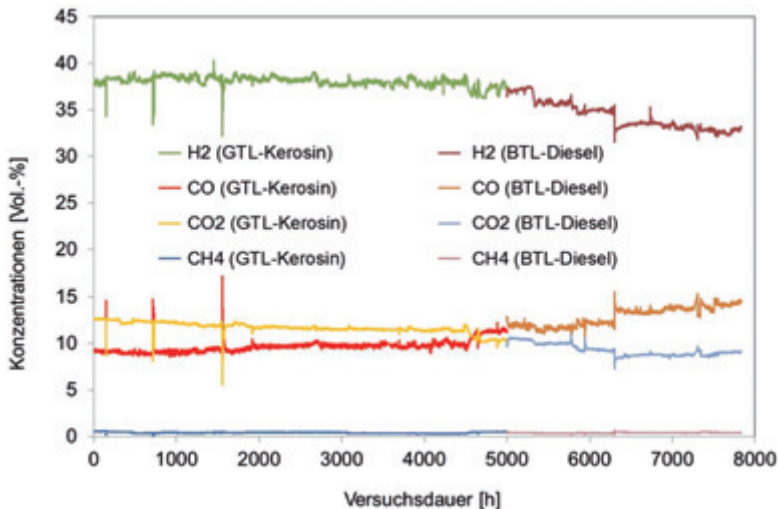


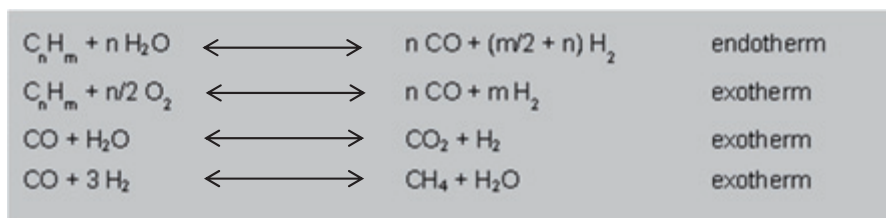
Abb. 86: Konzentrationen an Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan während eines Langzeitexperimentes mit dem ATR 9.2 bei einem molaren O₂/C Verhältnis von 0,47 und einem molaren H₂O/C Verhältnis von 1,9 unter Verwendung von GTL-Kerosin und BTL-Diesel

Abb. 86 zeigt die Konzentrationen an H₂, CO, CO₂ und CH₄ unter Verwendung von GTL-Kerosin und BTL-Diesel als Kraftstoff im Verlauf der ersten 7.800 Versuchsstunden dieses Langzeitexperimentes. Dabei wurde GTL-Kerosin in den ersten 5.000 Versuchsstunden eingesetzt, danach kam BTL-Diesel für die nächsten 2.800 Betriebsstunden zum Einsatz. In Tab. 19 sind die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden eingesetzten Kraftstoffe zusammengefasst.

Kraftstoff	Lieferant	Destillations- temperatur (90 %) °C	Massenanteil an Aromaten Massen-%	Summen- formel
GTL-Kerosin	Shell MDS Malaysia	185	< 0,1	C ₁₀ H ₂₂
NExBTL-Diesel	NESTE Oil Finnland	295	< 0,1	C ₁₇ H ₃₄

Tab. 19: Physikalische und chemische Eigenschaften der beiden Kraftstoffe für das Langzeitexperiment mit dem ATR 9.2

Gemäß den ersten beiden Gleichungen in Tab. 20 für die endotherme Dampfreformierung bzw. die exotherme partielle Oxidation sind H₂ und CO die gewünschten Produkte der autothermen Reformierung, während CH₄ und CO₂ im Verlauf der Wasser-Gas-Shift- bzw. der Methanisierungs-Reaktion entstehen. In Abb. 86 ist zu sehen, dass die Konzentrationen an H₂, CO, CO₂ und CH₄ während der ersten 4.500 Versuchsstunden konstant blieben. Die H₂-Konzentration lag im Bereich von 38,0 Vol.-% – 38,6 Vol.-%, die von CO betrug ca. 9,2 Vol.-% – 10,0 Vol.-%, während die Konzentration an CO₂ zwischen 12,5 Vol.-% und 11,5 Vol.-% variierte. CH₄ wies eine Konzentration von ca. 0,3 Vol.-% auf. In den letzten 500 Betriebsstunden unter Verwendung von GTL-Kerosin trat eine leichte Desaktivierung des Katalysators bezüglich seiner Aktivität für die Wasser-Gas-Shift Reaktion auf. Die Konzentrationen an H₂ und CO₂ sanken leicht, während die von CO gleichzeitig anstieg.



Tab. 20: Reaktionsgleichungen für das Reaktionssystem der autothermen Reformierung

Nachdem die Kraftstoffversorgung auf BTL-Diesel umgestellt worden war, veränderten sich die Konzentrationen aller Komponenten im Produktgas der autothermen Reformierung in den folgenden 1.300 Betriebsstunden kontinuierlich in geringem Umfang. Die Konzentration an H₂ sank in den Bereich zwischen 34,7 Vol.-% und 36,0 Vol.-%, während der Wert für CO im Bereich von 11,0 Vol.-% bis 12,4 Vol.-% lag. Der CO₂-Gehalt im Reformat variierte zwischen 9,5 Vol.-% und 10,5 Vol.-%, während der von CH₄ im Vergleich mit dem Experiment mit GTL-Kerosin annähernd konstant blieb und dabei Werte von ungefähr 0,3 Vol.-% aufwies. Aus stöchiometrischen Gründen (vgl. Tab. 19 und Tab. 20) muss die Konzentration an H₂ im Reformat geringer sein, wenn BTL-Diesel verwendet wird. Dies ergibt sich aus einem Vergleich der Summenformel von BTL-Diesel (C₁₇H₃₄) mit der von GTL-Kerosin (C₁₀H₂₂) unter Berücksichtigung der ersten beiden Reaktionsgleichungen in Tab. 20.

Nach insgesamt 6.300 Versuchsstunden kam es im Versuchsmodul zu Problemen mit der Wasserversorgung des ATR 9.2 und einer Abschaltung des Teststandes, da der Druck in der Versorgungsleitung für Wasser seinen Minimalwert unterschritten hatte. Es ist nicht klar, ob zusätzlich die Qualität des eingesetzten Wassers zu diesem Zeitpunkt noch ausreichend gut

war. Für die autotherme Reformierung muss de-ionisiertes Wasser als Reaktant verwendet werden, da z.B. anorganische Chlorid- oder Sulfat-Ionen auf den aktiven Zentren des Katalysators adsorbieren und diesen dadurch deaktivieren. Eine Regenerierung der Zentren ist nur eingeschränkt möglich. Außerdem kam es während des Wiederauffahrens des Teststands zu starken Temperaturspitzen im Katalysator des ATR 9.2. Diese wurden ausgelöst durch den Abbrand von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen, die sich während des Betriebs (oder des Abschaltvorgangs) des ATR 9.2 bis zu diesem Zeitpunkt auf dem Katalysator gebildet hatten. Experimentell wurde gefunden, dass die Konzentrationen an H_2 durch diesen Vorfall in den folgenden 1.500 Betriebsstunden auf Werte zwischen 32,5 Vol.-% und 33,5 Vol.-% absanken, während der Gehalt an CO auf Werte zwischen 13,5 Vol.-% und 14,5 Vol.-% stieg. Die Konzentrationen an CO_2 variierten zwischen 8,5 Vol.-% und 9,1 Vol.-%, während die von CH_4 mit 0,4 Vol.-% erneut annähernd konstant blieben.

Der Umsatz an Kohlenwasserstoffen, die im GTL-Kerosin bzw. BTL-Diesel enthalten sind, wird als vollständig definiert, wenn keine Moleküle außer H_2 , CO, CO_2 oder CH_4 (vgl. Tab. 20) in der Gasphase oder im auskondensierten Wasser gefunden werden. Die Analyse der Gasphase bezüglich gebildeter Kohlenwasserstoffe mit zwei bis sieben Kohlenstoffatomen (C2 bis C7 Kohlenwasserstoffe) wie Ethan, Ethen, Propen, Butene oder Benzol war negativ für die Versuchsphase, in der GTL-Kerosin zum Einsatz kam. Sie ist aus dem Grund auch nicht aufgeführt in Abb. 86. Von dem Zeitpunkt an jedoch, als BTL-Diesel als

Kraftstoff verwendet wurde, wurden unerwünschte Nebenprodukte wie Ethen, Ethan, Propen, Propan, Butene, Pentene und Hexen in der Gasphase detektiert. Nach den oben beschriebenen Teststands- und Betriebsproblemen kamen auch noch geringe Mengen an Benzol zum Spektrum der Nebenprodukte hinzu.

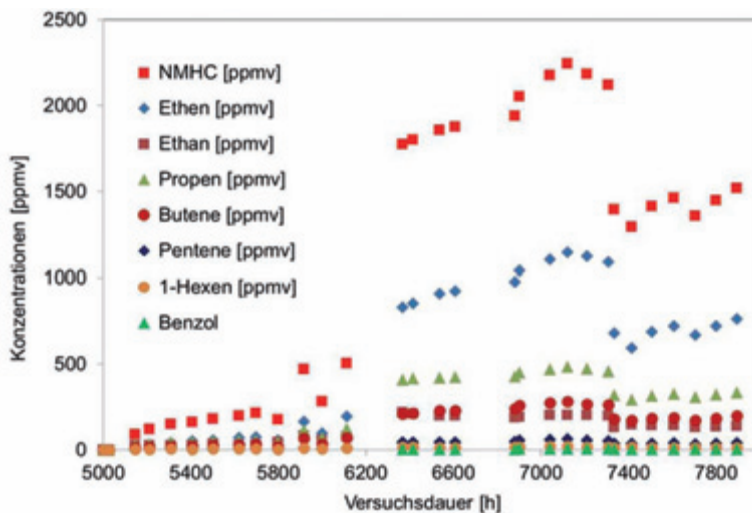


Abb. 87: Konzentrationen der Nebenprodukte in der Gasphase während des Langzeitexperiments mit dem ATR 9.2 bei einem molaren O_2/C Verhältnis von 0,47 und einem molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ Verhältnis von 1,9 unter Verwendung von BTL Diesel

Abb. 87 zeigt neben den Konzentrationen der genannten einzelnen Komponenten auch den „Non-Methane-Hydrocarbons“-Wert (NMHC). Der NMHC-Wert gibt die Summe der Konzen-

trationen aller Einzelkomponenten des Spektrums der Nebenprodukte an. Es wird deutlich in Abb. 87, dass der NMHC-Wert während der ersten 1.300 Versuchsstunden unter Verwendung von BTL-Diesel kontinuierlich anstieg und einen Maximalwert von 500 ppmv erreichte. Die Konzentrationen an Ethen waren in diesem Zeitraum im Vergleich zu denen der anderen Nebenprodukten immer am höchsten und stiegen bis auf maximal 200 ppmv an. Propen zeigte die zweithöchsten Konzentrationen mit einem Maximalwert von 125 ppmv. Dieser Anstieg kann mit einer leichten Desaktivierung des Katalysators im ATR 9.2 erklärt werden. In Folge der erwähnten Teststands- und Betriebsprobleme nach 6.300 Stunden kam es im Zeitraum zwischen 6.300 und 7.300 Versuchsstunden zu deutlich erhöhten Werten für alle Nebenprodukte und den NMHC-Wert. Der NMHC-Wert betrug in diesem Zeitraum maximal 2.270 ppmv mit Konzentrationen an Ethen von 1.1150 ppmv und Propen von 490 ppmv. Es ist offensichtlich, dass der Katalysator des ATR 9.2 durch die Teststands- und Betriebsprobleme nach 6.300 Stunden geschädigt und deaktiviert worden ist. Möglicherweise wurden aktive Zentren auf dem Katalysator irreversibel durch anorganische, ionische Ablagerungen aus dem Reaktionswasser blockiert. Auch die starken Temperaturspitzen, die beim Wiederanfahren beobachtet wurden, können zum Sintern der aktiven Katalysatorteilchen geführt haben, wodurch sich deren Zahl verringert haben wird. Außerdem ist es denkbar, dass während dieser Versuchsphase nach wie vor kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf dem Katalysator vorlagen, die in ähnlicher Weise wie ionische Ablagerungen die aktiven Katalysatorzentren für die Reaktanten des Reformierungsprozesses blockierten. Eine post-mortem-Analyse des Katalysators nach Beendigung des Langzeitexperimentes kann darüber Aufschluss geben, welche Prozesse der Desaktivierung im Einzelnen aufgetreten sind. Eine Variante zu Katalysatorregenerierung, die während des Versuchsbetriebs getestet werden kann, besteht darin, den Katalysator für einen längeren Zeitraum bei erhöhter Temperatur von 150 °C im Luftstrom zu belassen, um mögliche kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche abbrennen zu können. Dadurch kann die für die Reaktion zugängliche Katalysatoroberfläche wieder vergrößert werden. Durch eine Wartungsmaßnahme der Laborinfrastruktur, die nach 7.300 Betriebsstunden notwendig wurde, konnte dieser Regenerationsmodus für den Zeitraum von ca. sieben Tagen eingestellt werden. Beim Wiederanfahren nach der Regeneration wurde beobachtet, dass die Temperaturen im Katalysator in diesem Fall nicht unkontrolliert anstiegen, was darauf schließen lässt, dass vorher eventuell vorhandene kohlenstoffhaltige Ablagerungen durch die Regenerationsphase tatsächlich abgebrannt werden konnten. Abb. 87 unterstützt die Schlussfolgerung, dass die Regeneration zumindest teilweise erfolgreich angewendet worden ist. Der NMHC-Wert konnte für den Versuchszeitraum zwischen 7.300 und 7.800 Stunden von mehr als 2.000 ppmv in den Bereich von 1.300 ppmv bis 1.450 ppmv verringert werden. Die Ethen-Konzentrationen lagen noch bei 600 ppmv bis 720 ppmv, die von Propen zwischen 300 ppmv und 330 ppmv. Dennoch bleibt die Beobachtung, dass das Konzentrationsniveau für die unerwünschten Nebenprodukte trotz erfolgreichem Abbrand von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen immer noch deutlich höher lag als zu Beginn der Versuchsphase mit BTL-Diesel. Eine mögliche Desaktivierung des Katalysators durch anorganische, ionische Ablagerungen oder Sinterungsprozesse ist größtenteils irreversibel. Es ist nicht zu erwarten, dass der NMHC-Wert im weiteren Verlauf des Langzeitexperiments noch signifikant sinken wird. Sollten die Konzentrationen der unerwünschten Nebenprodukte wieder ansteigen, kann in Erwägung gezogen werden, erneut in den Regenerationsmodus zu wechseln. Generell leitet sich aus diesem Experiment die Schlussfolgerung ab, dass es sinnvoll ist, den Prozess der autothermen Reformierung auch bei einer zukünftigen Anwendung im Flugzeug oder Lkw in zu definierenden Intervallen (z.B.

alle 200 Betriebsstunden für 24 Stunden) zu unterbrechen, um den Katalysator regenerieren zu können, um eine gleichbleibend hohe Qualität des Reformats gewährleisten zu können, und um dadurch Schaden von den nachfolgenden Komponenten im Brennstoffzellensystem (Wasser-Gas-Shift Reaktor, Reaktor für die präferentielle Oxidation, Brennstoffzelle) abwehren zu können.

Ethen ist aus der Literatur bekannt als mechanistische Vorstufe der Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen. Yoon et al. [38] beschreiben in ihrer Veröffentlichung verschiedene Methoden, um die durch Ethen induzierte Bildung von solchen kohlenstoffhaltigen Ablagerungen zu unterdrücken. Sie variierten dabei das molare O_2/C Verhältnis erfolgreich und verwendeten einen so genannten „Ultraschall-Dieselinjektor“ um das Ausmaß der Bildung von Ethen zu verringern. Karatzas et al. [39, 40, 41, 42] veröffentlichten eine Reihe von Beiträgen zur autothermen Reformierung von Dieseldieselkraftstoff. In [41] untersuchten die Autoren verschiedene RhPt-Katalysatoren auf unterschiedlichen Trägern (CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , La_2O_3 , MgO , Y_2O_3) für die autotherme Reformierung von schwefelarmem Dieseldieselkraftstoff. Ihre Experimente ergaben eine minimale Ethen-Konzentration von ca. 1.000 ppmv bei 98 % Umsatz an Dieseldieselkraftstoff unter Verwendung des besten Katalysatorsystems RhPt/ CeO_2 - ZrO_2 .

Um die Güte des Reformierungsprozesses umfassend beurteilen zu können, muss zusätzlich zur Untersuchung der Gasphase eine Analyse des nach dem Reformer auskondensierten, nicht umgesetzten Wassers durchgeführt werden. Polare Nebenprodukte der Reaktion werden sich hauptsächlich dort lösen. Abb. 88 zeigt die Konzentrationen an „Non-purgeable organic carbon“ (NPOC) über den gesamten bisherigen Versuchszeitraum unter Verwendung von GTL- Kerosin und BTL-Diesel sowie an „Total organic carbon“ (TOC) bezüglich der Experimente mit BTL-Diesel im auskondensierten Wasser. Der NPOC-Wert variierte während der ersten 5.000 Versuchsstunden zwischen 10 und 25 ppmw mit einer leicht steigenden Tendenz. Dies lässt auf eine sehr schwache Desaktivierung des Katalysators während der ersten 5.000 Betriebsstunden schließen. Nachdem die Kraftstoffversorgung auf BTL-Diesel umgestellt worden war, erhöhten sich die NPOC- und TOC-Werte signifikant. Auch in Abb. 87 können während des Betriebs mit BTL-Diesel die drei schon in Abb. 87: gefundenen Phasen mit unterschiedlich ausgeprägter Katalysatordesaktivierung wiedergefunden werden. In den ersten 1.300 Stunden (5.000 – 6.300 Gesamtstunden) lagen die NPOC- und TOC-Werte zwischen ca. 50 ppmw und 100 ppmw, wobei der TOC-Wert immer ein wenig höher lag als der NPOC-Wert. Bei der Bestimmung des NPOC-Wertes werden bedingt durch das Analyseverfahren leicht flüchtige organische Komponenten im Wasser nicht mitgemessen. Der TOC-Wert erfasst die Konzentrationen dieser Substanzen. In der zweiten Phase

-
- [38] Yoon, S.; Kang, I.; Bae, J.: Suppression of ethylene-induced carbon deposition in diesel autothermal reforming. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 34 (2009), 1844
 - [39] Karatzas, X.; Dawody, J.; Grant, A.; Svensson, E.E.; Pettersson, L.J.: Zone-coated Rh-based monolith catalyst for autothermal reforming of diesel. *Appl. Catal. B: Environmental* 101 (2011), 226-238
 - [40] Karatzas, X.; Jansson, K.; Dawody, J.; Lanza, R.; Pettersson, L.J.: Microemulsion and incipient wetness prepared Rh-based catalyst for diesel reforming. *Catal. Today* 175 (2011), 515-523
 - [41] Karatzas, X.; Jansson, K.; González, A.; Dawody, J.; Pettersson, L.J.: Autothermal reforming of low-sulfur diesel over bimetallic RhPt supported Al_2O_3 , CeO_2 - ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 . *Appl. Catal. B: Environmental* 106 (2011), 476-487
 - [42] Karatzas, X.; Creaser, D.; Grant, A.; Dawody, J.; Pettersson, L.J.: Hydrogen generation from n-tetradecane, low-sulfur and Fischer-Tropsch diesel over Rh supported on alumina doped with ceria/lanthana. *Catal. Today* 164 (2011), 190-197

zwischen 6.300 und 7.300 Versuchsstunden nach den erwähnten Teststands- und Betriebsproblemen wurden zunächst ein leichter und dann ein sehr starker Anstieg der NPOC- und TOC-Werte detektiert. Ihre Maximalwerte lagen zwischen 300 ppmw und 350 ppmw. Nach der beschriebenen Regenerationsphase sanken beide Werte zunächst sehr stark ab in den Bereich von ca. 150 ppmw und stabilisierten sich danach bei Werten von ca. 200 ppmw. Abb. 88 zeigt außerdem für den Bereich zwischen 2.500 und 5.000 Versuchsstunden, dass der NPOC-Wert sich vor allem aus den Konzentrationen an Essigsäure, Aceton und Butanon zusammensetzt.

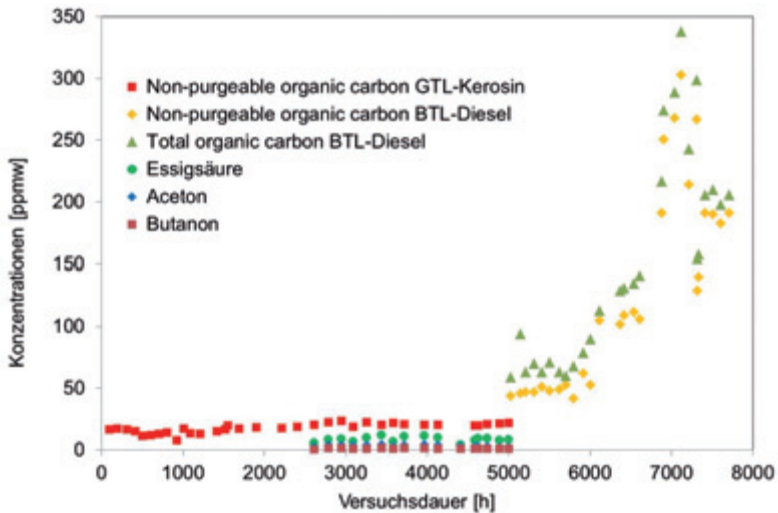


Abb. 88: Gelöste Mengen an “Total organic carbon (TOC)” und “Non-purgeable organic carbon (NPOC)” im auskondensierten, nicht umgesetzten Wasser während des Langzeitexperiments mit dem ATR 9.2 bei einem molaren O_2/C Verhältnis von 0,47 und einem molaren H_2O/C Verhältnis von 1,9 bei Einsatz von GTL-Kerosin und BTL-Diesel

Diese Ergebnisse stimmen sehr gut überein mit denen aus der Abb. 87 und den Daten aus Tab. 19. Beide Abbildungen verdeutlichen, dass es wesentlich schwieriger ist, die autotherme Reformierung mit BTL-Diesel durchzuführen als das bei der Verwendung von GTL-Kerosin der Fall ist. BTL-Diesel weist höhere Siedetemperaturen und eine größere Molmasse auf. Deswegen erfordern seine einzelnen Komponenten einen höheren Enthalpiefluss in die Verdampfungskammer des Reformers, um vollständig in die Gasphase überführt werden zu können. Im Fall des BTL-Diesels besteht deswegen ein größeres Risiko, dass Flüssigkeitströpfchen auf den Katalysator schlagen, dort pyrolysieren und die aktiven Zentren auf dem Katalysator blockieren. Außerdem ist es denkbar, dass sich unter diesen Umständen in der Mischkammer des Reformers Zonen mit nicht homogener Vermischung der Reaktanten (Sauerstoff, Dampf, verdampfter Kraftstoff) häufiger als bei Einsatz von GTL-Kerosin ausbilden.

Tab. 21 listet die Kohlenwasserstoffumsätze auf, die zu verschiedenen Zeitpunkten während des Langzeitexperimentes ermittelt worden sind. Sie berücksichtigen die oben beschriebenen Nebenprodukte in der Gasphase und im auskondensierten Wasser. Zum Zeitpunkt 7.042 Stunden konnte zusätzlich noch eine ölige Phase aus nicht umgesetzten Kohlenwas-

serstoffen auf dem auskondensierten Wasser gravimetrisch erfasst werden. Eine solche Phase ist zu den drei anderen Zeitpunkten nicht angefallen.

Kraftstoff	Zeitpunkt t	Umsatz X
	H	%
GTL-Kerosin	5.000	99,99
NExBTL-Diesel	5.966	99,67
NExBTL-Diesel	7.042	96,72
NExBTL-Diesel	7.706	98,49

Tab. 21: Umsatz an GTL-Kerosin bzw. BTL-Diesel zu verschiedenen Zeitpunkten während des Langzeitexperimentes

Auch in dieser Tabelle spiegeln sich die unterschiedlichen Phasen des Langzeitexperimentes wider. In den ersten 5.000 Versuchsstunden, in denen GTL-Kerosin verwendet wurde, war der Umsatz an Kohlenwasserstoffen annähernd vollständig und betrug fast 100 %. In der ersten Phase unter Einsatz von BTL-Diesel vor den oben beschriebenen Teststands- und Betriebsproblemen wurde ebenfalls ein sehr hoher Umsatz von ca. 99,67 % erreicht. Erst nach der oben erläuterten Desaktivierung des Katalysators nach 6.300 Versuchsstunden fiel der Umsatz deutlich auf ca. 96,72 % ab. Den größten Anteil an dieser Verringerung hatten dabei die in Abb. 87 gezeigten Nebenprodukte in der Gasphase mit etwa 2 Prozentpunkten. Etwa 1 Prozentpunkt an Umsatzverringern geht auf die gefundene ölige Phase auf dem auskondensierten Wasser zurück. Dass die oben beschriebene einfache Regeneration nach 7.300 Betriebsstunden bei erhöhter Temperatur im Luftstrom erfolgreich war, zeigt Tab. 21: sehr deutlich. Der Umsatz konnte um fast 2 Prozentpunkte gesteigert werden und betrug nach 7.706 Betriebsstunden immerhin wieder 98,49 %. Es ist zu vermuten, dass durch die Regeneration vor allem jene aktiven Zentren auf dem Katalysator wieder zugänglich gemacht worden sind, die vorher mit kohlestoffhaltigen Ablagerungen bedeckt waren.

Zusammenfassend lässt sich nach den ersten 7.800 Betriebsstunden mit dem ATR 9.2 sagen, dass diese Reformergeneration mit hohen Kraftstoffumsätzen an GTL-Kerosin und BTL-Diesel nahe 100 % über Zeiträume betrieben werden kann, die für eine technische Anwendung in einer APU im Flugzeug- oder LKW-Bereich ausreichend lang sind.





Ausblick

Ausblick auf neue FuE-Vorhaben

- Biokraftstoffe für den Einsatz in Brennstoffzellen
- Entwicklungsziel großskalige PEM-Elektrolyseanlage
- Nutzung von CO₂ aus Rauchgasen für chemische Prozesse

5.1 Biokraftstoffe für den Einsatz in Brennstoffzellen

5.1.1 Ausgangslage und Zielsetzung

Im Verkehrsbereich werden derzeit etwa 95 % fossil-basierte Kraftstoffe eingesetzt. Der Bioanteil in den Kraftstoffarten Diesel und Benzin beträgt 7 % bzw. 10 %, letzterer in Form von Ethanol. Mit einem Jahresverbrauch in Deutschland von 19,6 Mio. Tonnen Benzin und knapp 33 Mio. Tonnen Diesel in 2011 sind große Mengen zu betrachten, die bei einer Erhöhung der nachhaltig erzeugten Anteile im Kraftstoffsektor zu deutlichen Veränderungen in der Bereitstellungskette führen.

Aufgabe der Verfahrens- und Systemanalyse ist es, die verschiedenen Wege vom Primärenergieträger bis zum Kraftstoff energetisch, ökologisch ökonomisch zu bewerten. Dabei ist zu beachten, dass zum Beispiel bei Verwendung von Reststoffen aus der Holzverarbeitung zur Kraftstoffherstellung erhebliche Mengen dem bestehenden Recyclingprozess entzogen werden. Vor allem zur Nahrungsmittelproduktion entstehen hierbei Konkurrenzen bei der direkten Nutzung – Bioethanol oder Mehl aus Weizen – oder bei der Nutzung landwirtschaftlicher Flächen – Anbau von Raps zur Biodieselproduktion oder Getreideanbau für die Nahrungsmittelindustrie. Um dies zu bewerten, werden Kennzahlen wie *iLUC (indirect land use change)* definiert und für die Auswertung herangezogen. Dies erfolgt meist im Zuge eines *Life-Cycle-Assessment (LCA, dt. Lebenszyklusanalyse)* oder, welches den gesamten Lebenszyklus eines Produktes energetisch und stofflich bewertet. Diese Form der Analyse ist nicht durchgängig für alle hier diskutierten Kraftstoffe in der Literatur zu finden. Die Lebenszyklusanalyse wird nicht am IEK-3 durchgeführt, aber Ergebnisse solcher Untersuchungen sind bei der Strategiefindung zu berücksichtigen. Es muss ferner berücksichtigt werden, dass die energetische Verwertung von Reststoffen in vielen Fällen am effizientesten in Form einer Kraft-Wärme-Kopplung erfolgen sollte. Ist eine technologische ausgereifte Technik für die Kraftstofftechnik auch langfristig nicht umsetzbar, ist dies sicherlich die beste Option. Andererseits ist einer Erhöhung des Anteils an Primärenergie nachhaltigen Ursprungs im Verkehrsbereich nicht unter alleiniger Betrachtung des bestmöglichen Wirkungsgrades machbar.

Der Verkehrsbereich trägt mit 17 % an den CO₂-Emissionen in Deutschland und mit knapp 25 % in der EU (EU-27) bei. Um eine deutliche Minderung der CO₂-Emissionen zu erreichen, müssen Kraftstoffe mit einer deutlich reduzierten Menge an freigesetztem CO₂ beginnend bei der Gewinnung und Herstellung bis hin zur Verbrennung im Fahrzeug genutzt werden.

Abb. 89 zeigt allgemein verschiedene Wege der Kraftstoffbereitstellung aus fossilen Ölen, Biomasse, Kohle, Erdgas und Windstrom auf. Auf nachhaltiger Basis liegen demnach die Primärenergieträger Biomasse und Windstrom vor. Windstrom kann bei Strombedarf direkt genutzt werden oder indirekt in Form von Wasserstoff gespeichert werden, der über eine Wasserelektrolyse erzeugt wird. Das Energiekonzept sieht eine Nutzung dieses Wasserstoffs als Kraftstoff für Brennstoffzellenantriebe im Verkehr vor. Aus der Biomasse können über zahlreiche Prozessketten Kraftstoffe wie Ethanol, Biodiesel, Methanol, DME und Biogas hergestellt werden. Die Prozessketten über die Hydrierung, Ölextraktion und Vergärung, Vergärung und Synthese werden in den nachfolgenden Abschnitten diskutiert.

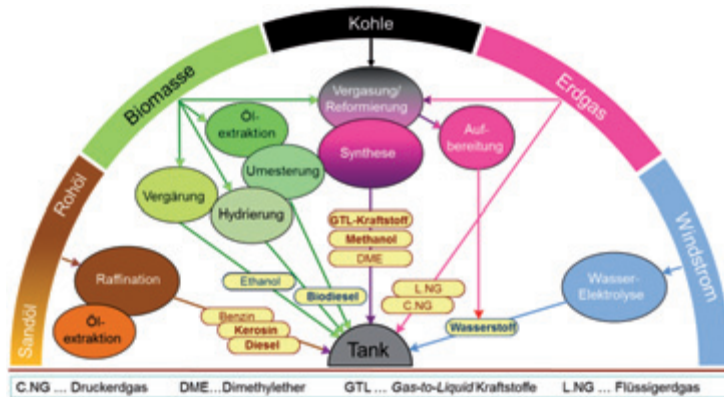


Abb. 89: Unterschiedliche Wege der Kraftstoffbereitstellung aus fossilen Ölen, Biomasse, Kohle, Erdgas und Windstrom

Auf Basis der strategischen Ausrichtung des Instituts ergeben sich zwei Anwendungsfälle, die für den Einsatz von Biokraftstoffen von Interesse sind. Zum einen ist dies die DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), die für die leichte Traktion in Horizontalkommissionieren eingesetzt werden kann, wobei eine Umstellung auf Biomethanol zu betrachten ist. Zum anderen ist dies die Bordstromversorgung in Flugzeugen, Schiffen und LkW, bei denen der für den Antrieb an Bord befindliche Kraftstoff verwendet werden soll. Langfristig werden dies Biodiesel und Biokerosin sein. Dabei sind die in 2011 in Deutschland verbrauchten Kraftstoffmengen für Lkw-Diesel mit 20 Mio. Tonnen und für Kerosin mit 14 Mio. Tonnen gleichbleibend erkennbar hoch.

5.1.2 Schwerpunktsetzung am IEK-3

Basierend auf den am IEK-3 experimentell untersuchten Brennstoffzellensystemen sind diejenigen Prozessketten zu betrachten, die von verschiedenen Biomassen zu Biodiesel, Biokerosin und Biomethanol führen. Biokraftstoffe werden in verschiedene Generationen eingeteilt:

- Die 1. Generation der Biokraftstoffe verwendet die Pflanzenfrucht, d.h. Mais und Getreidekörner zur Ethanolherstellung und Pflanzenöle aus der Rapsblüte.
- Biokraftstoffe der 2. Generation basieren auf einer Ganzpflanzennutzung durch Vergasung von Holz und Stroh oder der Vergärung der gesamten Pflanze durch spezielle Bakterienstämme, inklusive der Zellulose und Hemizellulose.

In der Literatur ist keine einheitliche Definition von Biokraftstoffen der dritten Generation zu finden, wenn auch dieser Begriff immer wieder angeführt wird. Abb. 90 verdeutlicht die Einteilung in Biokraftstoffe der ersten und zweiten Generation. Biokraftstoffe der ersten Generation sind als Beimischung im Kraftstoffmarkt vorhanden und stehen in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion. Verfahren zur Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation bedürfen noch intensiver Entwicklungsarbeiten im technischen Maßstab.

Am IEK-3 werden im Hinblick auf die zukünftige Nutzung Biokraftstoffe der zweiten Generation bevorzugt. Um erste Erfahrungen zu sammeln, werden auch Kraftstoffe auf fossiler Ba-

sis oder solche der ersten Generation eingesetzt, die über Produktionsverfahren hergestellt wurden, die für die zweite Generation geeignet sind. Dazu zählen zum Beispiel die Nutzung von GtL-Kraftstoffen aus Erdgas oder die Hydrierung von Palmöl im HVO-Verfahren – *Hydrotreated Vegetable Oil*.

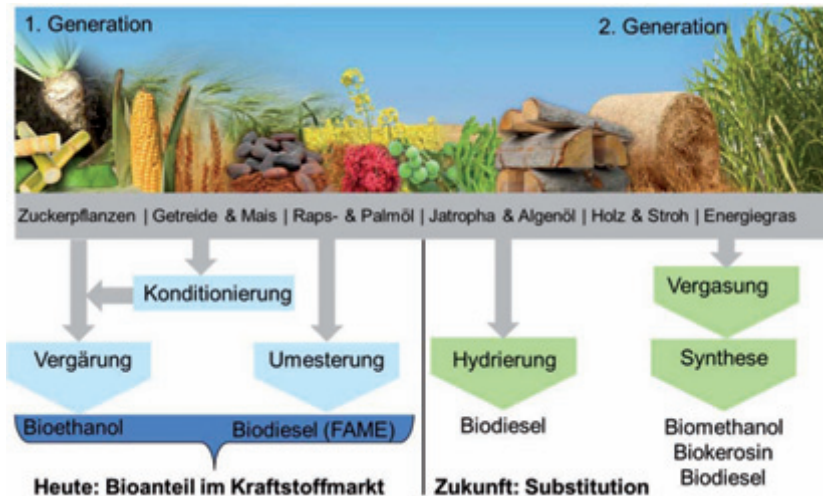


Abb. 90: Einteilung von Biokraftstoffen erster und zweiter Generation und deren heutige und zukünftige Nutzung

5.1.3 Methodik

5.1.3.1 „Well-to-tank“-Bilanzierung

Bei der „Well-to-tank“ Bilanzierung werden der Energieverbrauch und die Treibhausgasemissionen über dem gesamten Kraftstoffpfad, das heißt vom Ausgangsbrennstoff bis zum Tank bzw. zur Zapfsäule betrachtet. Dabei werden meist verschiedene Szenarien definiert. Dies betrifft die Rohölverarbeitung in der Raffinerie, verschiedene Erdgasversorgungskonzepte, den Mix bei der Elektrizitätserzeugung und die sehr individuellen Kraftstoffpfade bei der Nutzung erneuerbarer Energien. In der Vergangenheit hat sich die Europäische Organisation CONCAWE (conservation of clean air and water in europe) mit ihren im Internet frei verfügbaren Berichten zu „well-to-tank“-Daten etabliert. Daher wird, wenn dies möglich ist, auf diese Daten zurückgegriffen.

Analyse von neuen Kraftstoffketten

Für die Herstellung von Dieselmotorkraftstoffen aus Sandschiefer, Sandölen und Algenöl liegen keine Informationen bezüglich des Energieaufwands für die Herstellung und für die spezifischen CO₂-Emissionen der Kraftstoffbereitstellung in der Datenbank von CONCAWE vor. Idealerweise wird bei einer neuen Kette über eine Literaturrecherche eine Bandbreite an Daten gefunden. Für Sandöle und Algenöle sind diese Daten nach derzeitigem Stand aber nur begrenzt vorhanden. Da neue Herstellungsprozesse oft nur im Technikums-Maßstab oder nicht in einem energieoptimierten Verfahren dargestellt werden, lassen sich recht

schnell optimierte Prozesse ableiten, die in Tabelle dargestellt sind. In Bezug auf die Extraktion von Algenölen kann z.B. das Trockenprodukt verbrannt und die entstehende Wärme für den Trocknungsprozess verwendet werden. Der Strombedarf für elektrische Heizelemente entfällt. Des Weiteren müssen die Bilanzgrenzen beachtet werden. Angaben zum Transport und zur Verteilung des Produkts können aus Angaben von CONCAWE entnommen werden. Da bei Willson der Wasserstoffbedarf der Ölhydrierung nicht bewertet wurde, muss dieser aus CONCAWE-Daten ermittelt werden, wobei die chemische Zusammensetzung des Öls beachtet werden muss. Algenöle weisen Ölsäuren mit dreifach ungesättigten Bindungen auf, während Palmöle nur über eine deutliche geringere Anzahl an Doppelbindungen verfügen. Auf Basis des kommerziell realisierten Prozesses nach NesteOil werden pro entstandenes Dieselmolekül im Mittel 12,5 Mole Wasserstoff benötigt. Aus der Umrechnung ergibt sich für Algenöl ein Bedarf von 21 Mol Wasserstoff / Mol Diesel und damit gegenüber der Hydrierung nach NesteOil ein um nahezu 70 % höherer Energieaufwand.

Prozessschritte Sandöl	Energieaufwand in MJ/ MJ _{Fuel}	Spezif. CO ₂ -Emissionen in gCO ₂ / MJ _{Fuel}	Prozessschritte Algenöl	Energieaufwand in MJ/ MJ _{Fuel}	Spezif. CO ₂ -Emissionen in gCO ₂ / MJ _{Fuel}
Exploration	0,14-0,35	6,3-16,1	Algenzucht	0,86 – 1,1	5,3 - 42,0
Transport	0,01	0,9	H ₂ -Bereitstellung	0,25	11,3
Raffinerie	0,08	8,6			
Verteilung	0,02	1,0	Verteilung	0,02	1,0
Summe	0,25-0,46	16,8-26,6	Summe	1,13 – 1,37	17,9 - 54,5

Tab. 22 Bewertung des Energieaufwands und der spezifischen CO₂-Emissionen für die Herstellung von Diesel bzw. Kerosin aus Sandöl und Algenöl

Tab. 22 zeigt die Bewertung des Energieaufwands und der spezifischen CO₂-Emissionen für die Herstellung von Diesel bzw. Kerosin aus Sandöl und Algenöl. Für beide Ketten sind noch Bereiche für Energieaufwand und spezifische CO₂-Emissionen angegeben. Bei der Ölsandverwertung sind unterschiedliche Verfahren möglich und CO₂ reduzierende Maßnahmen können die spezifischen Emissionen potentiell absenken. Bei der Extraktion des Algenöls ist prinzipiell eine energetische Nutzung der Trockenmasse zwingend erforderlich, um die Algentrocknung ohne externe Stromzufuhr aus dem Prozess realisieren zu können. Es ist zu beachten, dass bei der Verbrennung des Diesel aus Ölsand eine spezifische Emission von 72,9 g CO₂/ MJ_{Fuel} anfällt, die bei einem erneuerbaren Energieträger nicht eingerechnet wird. Die Daten nach Tab. 22 zeigen aber bereits auf, dass beide Kraftstoffe bis zum Tank mit ähnlichen Werten in Bezug auf die spezifischen CO₂ Emissionen belastet sein werden. Der Wirkungsgrad der Kraftstoffherstellung ist bei der „Rohöl“-Gewinnung aus Algenöl deutlich geringer als aus Sandölen. Während die Ölextraktion aus Ölsanden bereits großtechnisch realisiert wird, steckt die Algenölnutzung im größeren Maßstab noch im Anfangsstadium ihrer Entwicklung.

Verfahrensanalytische Betrachtung

In speziellen Fällen ist eine detailliertere Betrachtung der Herstellverfahren mit kommerziellen Simulationsprogrammen wie PRO-II (SimSci) oder Aspen plus (Aspen Technology Inc.) notwendig. Dies ist der Fall wenn benötigte technische Daten zum Energieverbrauch und

zum Prozessablauf nicht vorhanden sind oder für eine detaillierte Auswertung nicht ausreichen. Abb. 91 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensschema für ein spezielles Verfahren bei Nutzung von Holz als Einsatzstoff. Aus einer Tonne Holz pro Stunde entsteht ein Produktstrom von 203,7 kg/h mit dem Schwerpunkt auf Diesel und Kerosin (ca. 154 kg/h). Die Strombilanz ergibt einen Verbrauch von max. 446 kW_e, der durch Koppelprodukte wie Wasserdampf und durch Anbindung an eine bestehende Luftzerlegungsanlage reduziert werden kann. Daraus ergibt sich ein Energiebedarf zur Kraftstoffherstellung von 1 t/h Holz mit 4,15 kWh/kg plus 446 kW_e Strom minus der Energie, die im Produkt verbleibt, entsprechend 0,92 MJ/ MJ_{Kraftstoff}. Dieser Wert stimmt annähernd mit 1,08 MJ/ MJ_{Kraftstoff} nach CONCAWE überein, beinhaltet aber einen höheren Detaillierungsgrad.

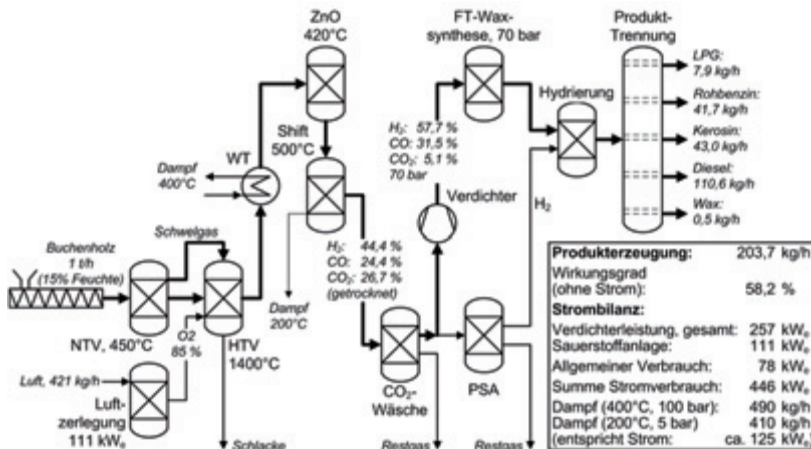


Abb. 91: Vereinfachtes Verfahrensschema mit Angaben zur Gaszusammensetzung und zur Ausbeute für ein spezielles Verfahren bei Nutzung von Holz als Einsatzstoff

5.1.3.2 Lebenszyklusanalyse

Im Rahmen einer Lebenszyklusanalyse (LCA) werden unterschiedliche Kriterien für die Bewertung herangezogen. Hierzu zählen Indikatoren für Klimawandel, Ressourcenabbau, Frischwasserverbrauch, Überdüngung im Frischwasser, im Boden und im Meer, Bodenversauerung, photochemische Ozonbildung, Partikel, Landnutzung, Frischwasservergiftung und Vergiftungen für den Menschen. Die Darstellung der Ergebnisse verlangt eine hohe Transparenz der getroffenen Annahmen und der den Studien zu Grunde liegenden Datenlage. Am IEK-3 werden solche Analysen zwar nicht durchgeführt, aber die Ergebnisse solcher veröffentlichter Studien werden kritisch analysiert und in die Entwicklung von Strategien mit einbezogen.

5.1.4 Ergebnisse

5.1.4.1 „Well-tank“-Analyse

Biokraftstoffe der 1. Generation sind bereits im Markt vorhanden. Abb. 92 zeigt die Netto-Treibhausgasemissionen in CO₂-Äquivalent pro MJ_{Kraftstoff} und den Energieaufwand zur Kraft-

stoffherstellung für verschiedene Kraftstoffarten. In der CONCAWE-Studie werden zum einen die Veresterung von Pflanzenölen, z.B. aus der Sojabohne, aus Sonnenblumensaaten, Rapssaaten und Palmöl, als auch die Hydrierung solcher Öle als *Hydrotreated Vegetable Oils* (HVO) betrachtet. Als Referenz für Dieselmotorkraftstoff der 1. Generation sind die Wertepaare für Diesel und Kerosin angegeben. Bei fossilen Kraftstoffen wird die CO₂-Freisetzung durch deren Nutzung in einer vollständigen Verbrennung mit einbezogen. Bei Kraftstoffen auf nachhaltiger Basis entstammt das bei der Verbrennung entstehende CO₂ der Atmosphäre und wird dieser wieder zugeführt. Aus dem Energieaufwand der Kraftstoffherstellung lässt sich ein Wirkungsgrad zwischen 43 % bis ca. 60 % je nach Einsatzstoff und Prozess berechnen. Die spezifischen CO₂-Emissionen liegen zwischen 15 – 50 g_{CO₂} / MJ_{Kraftstoff} und damit im Mittel bei der Hälfte der der fossilen Referenzkette (rechte Graphik in Abb. 92). Sojabohnen als Einsatzstoff hingegen sind energetisch sehr ineffizient und führen nur zu einer geringen Verringerung der spezifischen Emissionen.

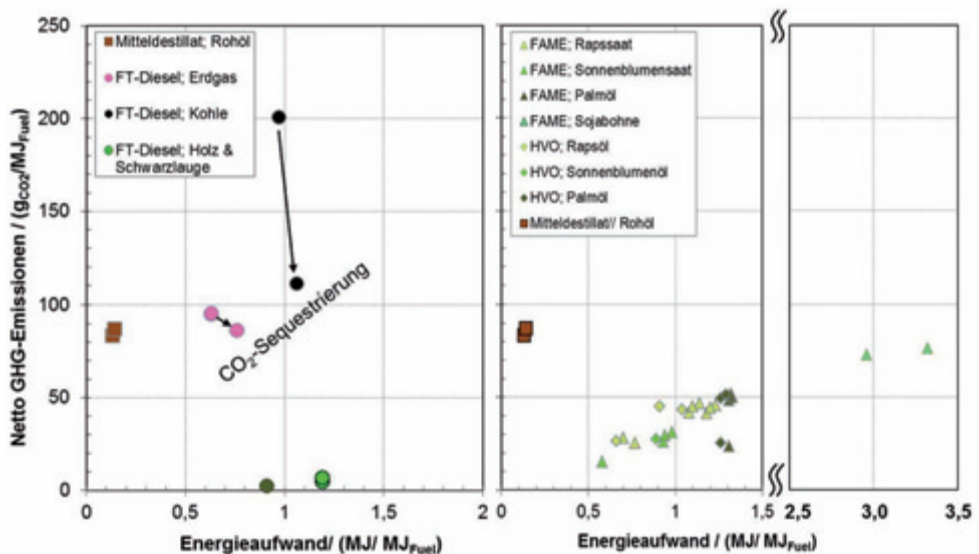


Abb. 92: Netto-Treibhausgasemissionen in CO₂-Äquivalent / MJ_{Kraftstoff} und Energieaufwand zur Kraftstoffherstellung für verschiedene Kraftstoffarten. Abkürzungen: FT: Fischer-Tropsch; FAME: Fat-Acid-Methyl-Ester; HVO: Hydrotreated Vegetable Oil; GHG: Greenhouse gas. Linke Graphik: Fischer-Tropsch-Prozesse; rechte Graphik: Veresterungs- und Hydrierungsprozess für verschiedene Biokraftstoffe der 1. Generation. Daten nach CONCAWE

Die linke Graphik in Abb. 92 zeigt die entsprechenden Daten für Mitteldestillate aus dem Fischer-Tropsch-Prozess. Basis für xTL sind Kohle (x = C), Erdgas (x = G) oder Biomasse (x = B). Als Biomasse werden Resthölzer, Anbauhölzer, Stroh oder Schwarzlaube und für andere Kraftstoffketten auch Abfälle und Gülle gezählt. Die Vergasung von Erdgas und Kohle mit anschließender Mitteldestillat-Synthese ergibt auch nach Einbeziehung einer CO₂-Abtrennung keine Vorteile gegenüber dem fossilen Energieträger in Bezug auf die spezifischen CO₂-Emissionen. Der Wirkungsgrad der GTL-Kraftstoffherstellung beträgt zudem nur 61 % gegenüber 88 % für fossiles Diesel. Biokraftstoffe der 2. Generation aus Holz und

Stroh zeigen mit Werten unter $10 \text{ g}_{\text{CO}_2} / \text{MJ}_{\text{Kraftstoff}}$ deutlich reduzierte spezifische CO_2 -Emissionen auf. Dieser deutliche Vorteil gegenüber Biokraftstoffen der 1. Generation wird durch den geringeren Reifegrad bei der großtechnischen Entwicklung und deren hohe Investitionskosten eingeschränkt. Der Wirkungsgrad der Kraftstoffherstellung liegt zwischen 46 – 52 %.

Abb. 93 zeigt die Netto-Treibhausgasemissionen und den Energieaufwand zur Kraftstoffherstellung für verschiedene Kraftstoffarten im Fokus verschiedener Brennstoffzellenanwendungen. Für die leichte Traction ist die umwelttechnische Bedeutung eher in der lokalen Umgebung in Bezug auf limitierte Emissionen und die Handhabbarkeit des Energieträgers zu sehen. Kommerzielle Batterien die mit Strom entsprechend dem EU-Mix geladen werden, verursachen ca. $130 \text{ g}_{\text{CO}_2} / \text{MJ}_{\text{el}}$. Da langfristig nur Energieträger auf nachhaltiger Basis verwendet werden sollten, müssen gasförmiger Wasserstoff und Methanol auf Biomasse oder auf Windstrom via Elektrolyse umgestellt werden. Windstrom liegt als idealer Fall im Ursprung des Diagramms. In dieser Anwendung spielt aber die Handhabbarkeit und letztendlich die Wirtschaftlichkeit des Energieträgers die entscheidende Rolle. In luftfahrttechnischen Anwendungen wurden bereits GTL-Kraftstoffe und HVO-Kerosin für den Flugbetrieb eingesetzt. In aktuellen Demonstrationsprojekten wird Flüssigwasserstoff (LH_2) eingesetzt, um die Funktionsfähigkeit der Brennstoffzelle im Flugbetrieb zu zeigen. Langfristig ist BTL-Kerosin von Interesse.

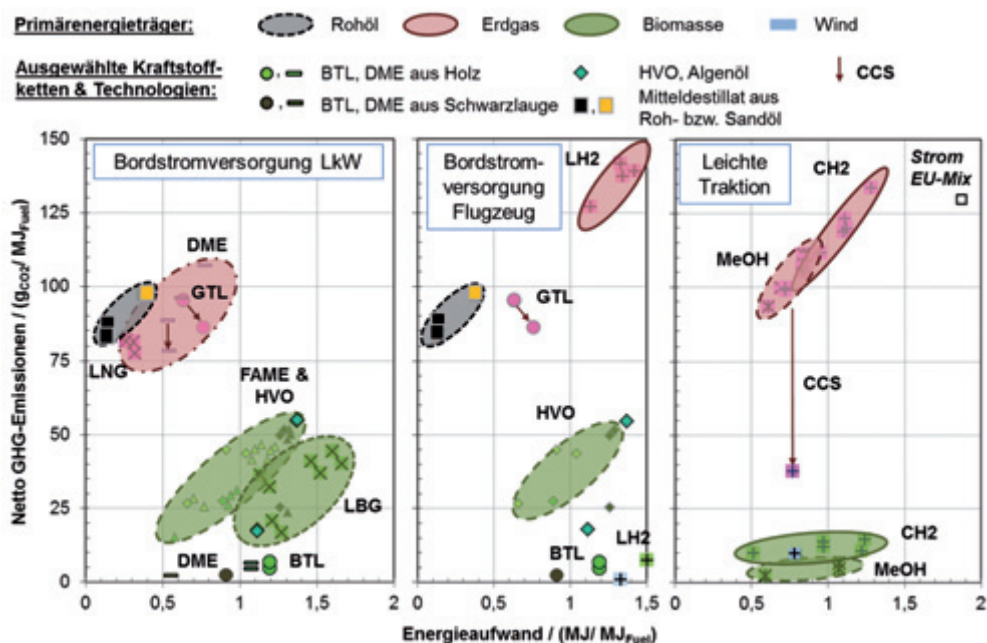


Abb. 93: Netto-Treibhausgasemissionen in CO_2 -Äquivalent / $\text{MJ}_{\text{Kraftstoff}}$ und Energieaufwand zur Kraftstoffherstellung für verschiedene Kraftstoffarten im Fokus verschiedener Brennstoffzellenanwendungen. Abkürzungen: GHG: Greenhouse gas; GTL: Gas-To-Liquid; BTL: Gas-To-Liquid; FAME: Fat-Acid-Methyl-Ester; HVO: Hydrotreated Vegetable Oil; DME: Dimethylether; MeOH: Methanol; CH_2 : Komprimierter Wasserstoff; LH_2 : Flüssigwasserstoff; LNG: Flüssigerdgas; LBG: Verflüssigter Anteil Biogas im Erdgas; CCS: Carbon Capture & Sequestration

Wie in Abb. 93 zu sehen ist, führt der Einsatz von aus Erdgas erzeugtem flüssigem Wasserstoff zu einer Steigerung der spezifischen CO₂-Emissionen um ca. 50 %. Daher muss flüssiger Wasserstoff aus Windenergie via Elektrolyse oder aus der Holzvergasung gewonnen werden. Die Wirkungsgrade der Wasserstoffherstellung sind mit 40 – 42 % gegenüber 46 % für BTL-Kerosin aus Holz etwas schlechter; diese werden aber durch die höhere Brennstoffzelleneffizienz im Wasserstoffbetrieb kompensiert. Laut der ACARE-Ziele für 2020 sollen Flugzeuge bis zum Jahr 2020 50 Prozent weniger Kraftstoff verbrauchen, 50 % weniger Kohlendioxid (CO₂), 80 % weniger Stickoxid (NO_x) ausstoßen, sowie den subjektiven empfundenen Lärmpegel halbieren. Eine Umstellung auf HVO-Kerosin ergibt bereits eine Reduktion der spezifischen CO₂-Emissionen um ca. 50 %. Damit das HVO-Verfahren aus Algenöl gegenüber BTL-Kerosin via Fischer-Tropsch im Hinblick auf CO₂ konkurrenzfähig ist, muss im Prozess die Algentrocknung über die Verbrennung der Algentrockenmasse realisiert werden.

Als Dieseleratzkraftstoff kommen neben Fame und HVO-Ölen, Fischer-Tropsch-Dieselmischungen, verflüssigtes Erdgas oder DME in Frage. Alle diese Kraftstoffe lassen sich theoretisch aus Biomassen herstellen. DME zeigt – vor allem bei Nutzung von Schwarzlauge – die besten Werte bezüglich Energieaufwand und spezifischer CO₂-Emissionen. Bei Nutzung von Biogas wurde eine Kombination von CBG (*Compressed Bio Gas*) mit anschließender Einspeisung ins Erdgasnetz und einer Verflüssigung aus dem Erdgas (*LNG*) gewählt. Durch diese Prozesskette verschlechtern sich die Kennwerte deutlich. Der Betrieb von wartungsarmen LKW-Motoren mit reinem Biodiesel (*Fame*) oder hohen Beimischungen ist eher unwahrscheinlich. Hydrierte Pflanzenöle sind auf Basis des Herstellungsprozesses dem fossilen Diesel sehr ähnlich, besser lagerfähig und neigen nicht zu unerwünschten Nebenreaktionen wie FAME in Diesel.

Zusammenfassend lässt sich aus den Analysen sagen, dass die niedrigeren CO₂-Emissionen basierend auf erneuerbaren Primärenergieträgern zu einem höheren Energieaufwand bei der Kraftstoffherstellung von ca. 0,9 - 1,5 MJ/ MJ_{Kraftstoff} gegenüber 0,1 MJ/ MJ_{Kraftstoff} auf fossiler Basis führen. Technologien zur Nutzung der Biomasse der 2. Generation sind noch nicht technisch ausgereift, so dass eine eindeutige Priorisierung bestimmter Pfade nicht erfolgen kann. Energetisch und ökologisch günstig sind die Nutzung von Reststoffen wie Restholz, Schwarzlauge, Gülle oder Hausmüll. Zu beachten ist aber, dass die Technologien in besonderem Maße herausfordernd sind, dass die Einsatzstoffe mit Giften belastet sein können und dass die Mengen, die tatsächlich nutzbar sind, begrenzt sein werden.

Des Weiteren muss beachtet werden, dass die Herstellung von Dieselmischungen aus Sandölen bereits technisch ausgereift ist und gegenüber konventionellen Ölen nur zu einer Wirkungsgradabsenkung von ca. 7,5 % (absolut) auf 72,5 % und zu einer Erhöhung der spezifischen CO₂-Emissionen von ca. 12 % führt. Ein „*Business-as-Usual*“-Szenario (BAU) mit einer langfristigen Umstellung auf Sandöle und schwere Rohöle ist wirtschaftlich und technisch darstellbar, führt aber nicht zu einer Reduktion der CO₂-Emissionen.

5.1.4.2 Lebenszyklusanalyse

Lebenszyklusanalysen (LCA) der unterschiedlichen Biokraftstoffe bewerten eine Reihe von verschiedenen Umweltauswirkungen, die sich beim Anbau der Pflanzen ergeben. An dieser Stelle werden zwei Studien, EMPA (2012) und ifeu (2006), herangezogen. Zur Visualisierung werden die zahlenmäßigen Ergebnisse auf den Biokraftstoff FAME (1. Generation) aus

Rapsöl bezogen, siehe Abb. 94. Als Vergleich werden in der EMPA-Studie Diesel aus Rohöl und aus Sandöl miteinander verglichen. Die Resultate für Ölsande zeigen auf Grund der aufwändigeren Produktion negative Auswirkungen gegenüber konventionellen Ölen auf die Treibhausgasemissionen, die Freisetzung von Nährstoffen, die Partikelbildung und die Umwandlung von Naturflächen. Die Auswirkung von Förderrückständen, die sicherlich erheblich sind, konnte aus Mangel an Daten nicht betrachtet werden. Vor allem der hohe Wasserverbrauch mit einem Faktor 200 gegenüber der Rapsnutzung ist auffällig.

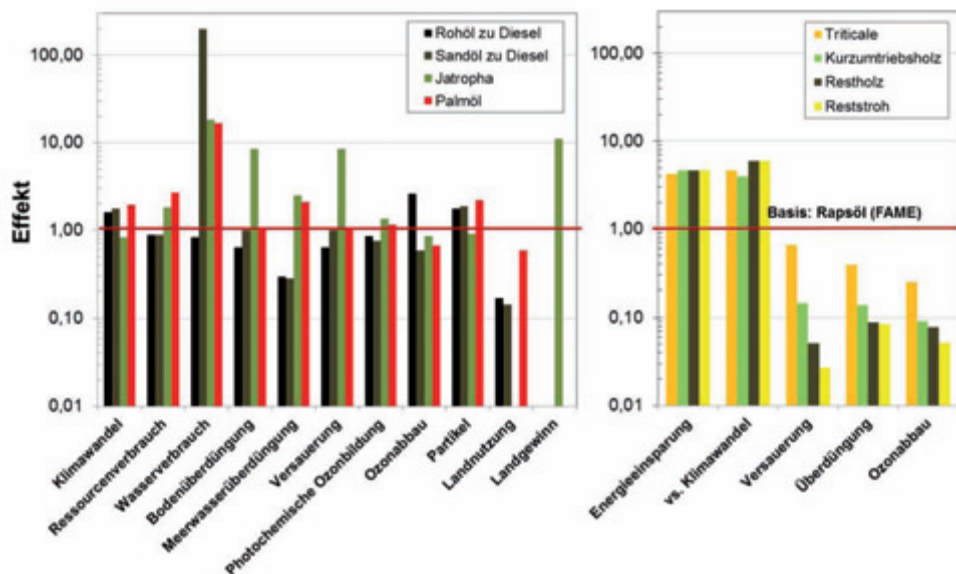


Abb. 94: Normierte Darstellung zweier Studien zur Bewertung von Biokraftstoffen im Rahmen einer Lebenszyklusanalyse, jeweils mit FAME aus Rapsöl als Referenzsubstanz (Effekt = 1). Linke Graphik: EMPA-Studie (2012); rechte Graphik: ifeu-Studie (2006). Triticale ist eine Kreuzung aus Weizen und Roggen

Beim Anbau von Jatropha auf kargen, zum Teil erosiven und bisher nicht landwirtschaftlich genutzten Flächen ist ein Landgewinn zu verzeichnen. Zur Erzielung entsprechender Ölausbeuten sind aber eine entsprechende Bewässerung und Düngungen erforderlich. Die Auswirkungen bei der Palmölgewinnung sind in einigen Punkten wie Wasserverbrauch, photochemischer Ozonbildung und Ozonabbau ähnlich. Die Auswirkungen auf Bodenüberdüngung und –versauerung sind gegenüber FAME gleich und in Bezug auf Jatropha geringer. Negativ sind allgemein die Bewertungskriterien Ressourcenverbrauch und Treibhausgasemissionen eingestuft.

Die ifeu-Studie zeigt, dass die Nutzung von Getreide (Triticale) und Holz Vorteile gegenüber der Nutzung von FAME in allen Punkten Energieaufwand, Treibhausgasemissionen (hier versus Klimawandel), Versauerung, Überdüngung und Ozonabbau mit sich bringt. Die Nutzung von Reststoffen ist dabei besonders vorteilhaft wobei der Ressourcen – wie auch eigene Analyse zur Holznutzung zeigen – begrenzt sind. Auch die EMPA-Studie bevorzugt letztendlich Holz und Energiegräser. Da die EMPA die Vergasung zu Methan und die gasförmige Nutzung bevorzugt, sind die entsprechenden Ketten nicht in Abb. 94 eingegangen.

5.1.4.3 Schwerpunkt Biodiesel

In den letzten Jahren sind Algen als Produzent von Pflanzenölen, von Wasserstoff und von Ethanol in den Fokus der Biokraftstoffe gerückt. Abb. 95 zeigt den Ertrag verschiedener Biokraftstoffe in Liter pro ha. BTL wurde in Bezug auf die höhere Energiedichte auf FAME umgerechnet. Demnach liegt der Flächenenertrag gegenüber Rapsöl um den Faktor 400 - 500 höher. Palmöl liegt bei ca. 6.000 Liter pro ha, BTL bei ca. 2.000 – 3.000 Liter (FAME äq.) pro ha.

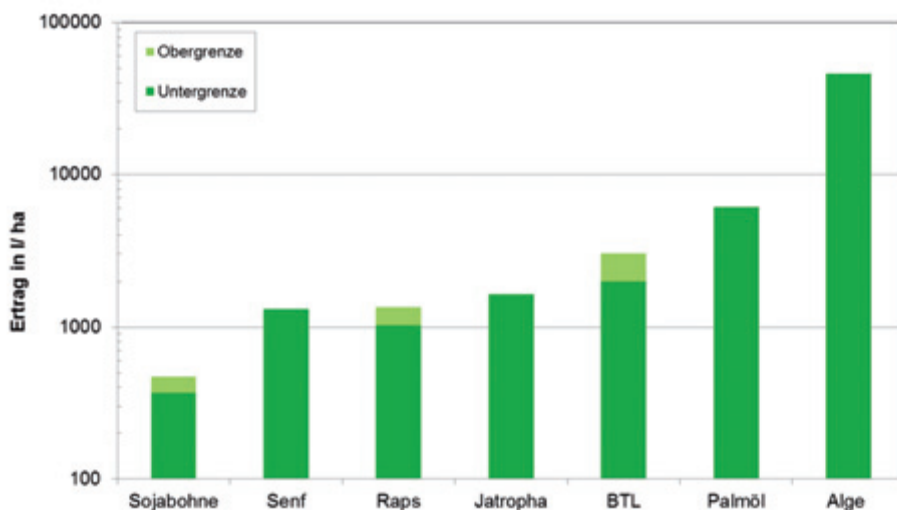


Abb. 95: Erträge verschiedener Biokraftstoffe in l/ha. BTL wurde in Bezug auf die höhere Energiedichte auf FAME umgerechnet

Neben den Flächenenerträgen sind auch die Herstellkosten für verschiedene Kraftstoffketten von Interesse. Bei BTL ergibt sich eine Spanne zwischen 60 ct/l bis 1,5 €/l. Eine vergleichende Studie zeigt Kraftstoffkosten für Algenprodukte zwischen 2,1 € - 2,6 €/l auf. Die Herstellkosten für FAME liegen im Bereich 0,35 - 0,75 ct/l, wobei der volumetrische Energieinhalt gegenüber kommerziellem Diesel ca. 10 % niedriger ist. Es ist des Weiteren zu beachten, dass die Extraktion von Rohöl aus Sandölen in Abhängigkeit vom gewählten Verfahren bei Kosten zwischen 0,15 ct/ – 0,3 ct/l liegt. Diese sind den Herstellkosten eines fossilen Kraftstoffs von 40 – 50 ct/l hinzuzurechnen, abzüglich des Anteils für die herkömmliche Rohölgewinnung. Aus wirtschaftlicher Sicht ist der Verbleib bei fossilen Quellen sehr attraktiv, stellt sich aber ökologisch sehr negativ dar. Kraftstoffe der 1. Generation wie FAME aus Rapsöl sind zu vertretbaren Zusatzkosten, aber mit dem Nachteil der Konkurrenzsituation zu Nahrungsmitteln zu sehen. Eine einseitige Bevorzugung von Algenölen gegenüber BtL ist in Hinblick auf das Kostenpotential zu verneinen.

5.1.4.4 Schwerpunkt Methanol

Für die Herstellung von Biomethanol sind chemische Technologien wie die Synthesevergärung von Holz und Stroh mit einer sich anschließenden Methanolsynthese den biologischen Prozessen, wie zum Beispiel einer Holzfermentation durch Bakterien überlegen. Ein mögli-

cher Herstellungspfad könnte die Strohvergasung, die am KIT in Karlsruhe entwickelt wird, darstellen, bei der eine schlammähnliche Suspension bestehend aus einer ölartigen Flüssigkeit und einem festen Rückstand entsteht. Diese kann in einem speziellen Lurgi-Vergaser zunächst vergast und dann nach entsprechender Gaskonditionierung der Methanolsynthese zugeführt werden.

Die Vergasung von Glycerin aus der Biodieselproduktion und einer nachfolgenden Methanolsynthese ergibt eine Verbesserung der Ökobilanz für die Herstellung des Biodiesels (FAME) bei der Veresterung. Hierfür wird Methanol eingesetzt, welches in vollem Umfang aus der Glycerin-Vergasung entnommen werden kann. Eine anderweitige Nutzung dieses Biomethanols verbirgt dessen Ersatz durch Methanol aus fossilem Erdgas für den Veresterungsschritt.

Außerdem lässt sich Methanol unter Zuhilfenahme von regenerativ erzeugtem Wasserstoff und CO_2 erzeugen. Dieser Prozess wird unter anderem in Olah et. al. 2006 „Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy“ pp. 239 beschrieben. Eine Firma in Island stellt auf diese Weise Methanol her, wobei das eingesetzte CO_2 ein Nebenprodukt der geothermalen Bereitstellung elektrischer Energie ist.

Einen weiteren Schwerpunkt bilden die Untersuchungen zur Einsetzbarkeit des so erzeugten Methanols. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass regenerativ erzeugtes Methanol teilweise noch nicht die Reinheitsanforderungen erfüllt, die mit konventionell gewonnenem Methanol erreicht werden. Mit umfangreichen Analysen wird die Zusammensetzung von Biomethanol untersucht. Außerdem werden mit Tests in Zellen und Stacks die grundsätzliche Verwendbarkeit untersucht und es werden Erkenntnisse im Hinblick auf die Langzeitstabilität bei der Nutzung von Biomethanol gewonnen.

5.2 Entwicklungsziel großskalige PEM-Elektrolyseanlage

Die Energietechnik ist weltweit derzeit einem starken Wandel unterworfen. Die allgemein anerkannten Treiber sind Klimawandel, Energieversorgungssicherheit, industrielle Wettbewerbsfähigkeit und lokale Emissionen. Mit ihrem in 2010 vorgelegten Energiekonzept hat die Bundesregierung im Sinne einer umweltschonenden, zuverlässigen und bezahlbaren Energieversorgung festgelegt, dass die erneuerbaren Energien im Energiemix der Zukunft den Hauptanteil übernehmen sollen, was zu einem rapiden Anstieg fluktuierender Energie aus Wind und Sonne im Stromversorgungssystem führen wird. Für die dann unverzichtbare Speicherung großer Energiemengen sind chemische Speicher wie Wasserstoff, der mittels Elektrolyse aus regenerativ erzeugtem Strom gewonnen wird, eine vielversprechende Option. Wie aus Abb. 96 ersichtlich ist, sind die möglichen Märkte für Wasserstoff, der mittels Elektrolyse aus regenerativ erzeugtem Strom gewonnen wird, der Verkehr, die direkte Rückverstromung, die Methanisierung und Einspeisung ins Erdgasnetz oder die stoffliche Nutzung in Industrieprozessen.



Abb. 96: Wasserstoff als Speichermedium für erneuerbare Energien

Die Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser mittels Elektrolyse ist ein technisch altes Verfahren, das seit über 100 Jahren weltweit etabliert ist. Allerdings werden weltweit momentan nur 4 % des Wasserstoffs mittels Elektrolyse hergestellt. Dies liegt insbesondere an den höheren Gestehungskosten des elektrolytischen Wasserstoffs gegenüber dem fossilen Wasserstoff, der aus Primärenergieträgern wie Erdgas (77 %) und Kohle (18 %) hergestellt wird [43].

Die Wasserzersetzung durch Elektrolyse besteht aus zwei Teilreaktionen, die durch einen ionenleitenden Elektrolyten getrennt sind. Durch den verwendeten Elektrolyten ergeben sich die drei relevanten Verfahren der Wasserelektrolyse, die in Abb. 97 mit ihren Teilreaktionen

[43] Wöhrlé, D.: Wasserstoff als Energieträger – Eine Replik. Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium, 39 (1991), pp. 1256-1266

für die hydrogen evolution reaction (HER) und oxygen evolution reaction (OER), den typischen Temperaturbereichen und den Ionen für den entsprechenden Ladungstransport zusammengefasst sind:

- die alkalische Elektrolyse mit einem flüssigen basischen Elektrolyten,
- die ‚saure‘ PEM-Elektrolyse mit einem protonenleitenden polymeren Festelektrolyten und
- die Hochtemperatur-Elektrolyse mit einem Festoxid als Elektrolyt.

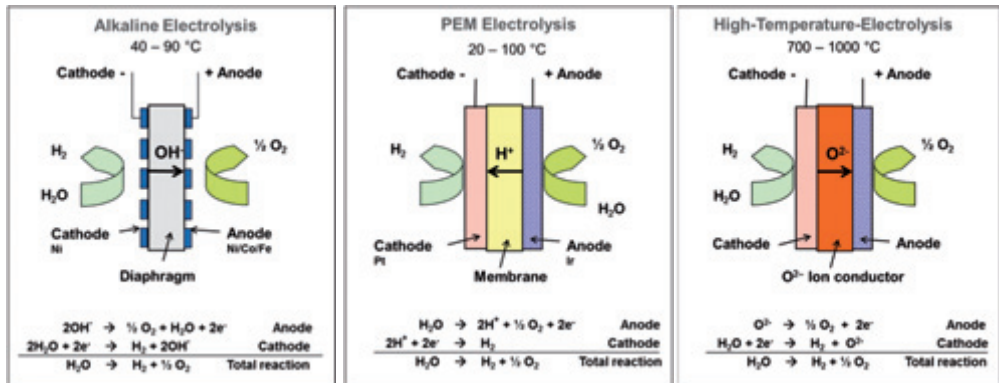


Abb. 97: Funktionsprinzip der unterschiedlichen Arten der Wasserelektrolyse

Das Wasser wird bei der alkalischen Elektrolyse normalerweise an der Kathodenseite, bei der PEM-Elektrolyse an der Anodenseite zugeführt. Bei der Hochtemperatur-Elektrolyse wird der benötigte Wasserdampf an der Kathode zugeführt.

Zurzeit gibt es kommerzielle Produkte nur in den Bereichen alkalische Elektrolyse, die schon seit mehreren Jahrzehnten in unterschiedlichen Baureihen bis ca. 750 Nm³/h Wasserstoff verfügbar sind, und PEM-Elektrolyse, bei der eine Produktentwicklung erst seit 20 Jahren existiert und daher nur wenige kommerzielle Anlagen (< 65 Nm³/h) auf dem Markt sind. Die Hochtemperatur-Elektrolyse wird aktuell von der Industrie noch nicht verfolgt und es gibt daher noch keine kommerziellen Produkte.

Beide auf dem Markt verfügbaren Elektrolysetechniken haben ihre Vor- und Nachteile aus denen sich die Herausforderungen für die jeweilige Technik ableiten (s. Tab. 23):

- So kommen bei der alkalischen Wasserelektrolyse im Gegensatz zur PEM-Elektrolyse keine Platingruppenmetalle als Katalysatoren zum Einsatz, jedoch sind die Stromdichten um den Faktor 5 geringer.
- Durch den Einsatz von Polymermembranen sind die Gasqualitäten und die Teillastfähigkeit der PEM-Elektrolyse gegenüber der alkalischen Elektrolyse vorteilhafter für den intermittierenden Betrieb mit stark schwankenden Leistungen.

Alkalische Wasserelektrolyse	PEM-Elektrolyse
Vorteile <ul style="list-style-type: none"> - etablierte Technologie - keine Edelmetallkatalysatoren - hohe Langzeitstabilität - relativ niedrige Kosten - Module bis 760 Nm³/h (3,4 MW) Herausforderungen <ul style="list-style-type: none"> - Erhöhung der Stromdichten - Ausweitung Teillastbereich - Systemgröße und Komplexität („Footprint“) - Reduktion des Aufwands der Gasreinigung - Gesamtmaterialeinsatz (Stacks momentan im diverse Tonnenmaßstab) 	Vorteile <ul style="list-style-type: none"> - höhere Leistungsdichte - höherer Wirkungsgrad - einfacher Systemaufbau - gute Teillastfähigkeit - Fähigkeit zur Aufnahme extremer Überlast (Systemgrößen-bestimmend) - extrem schnelle Systemantwort für Netzstabilisierungsaufgaben - kompaktes Stackdesign erlaubt Hochdruckbetrieb Herausforderungen <ul style="list-style-type: none"> - Erhöhung der Langzeitstabilität - Scale-up Stack und Peripherie in den MW-Bereich - Kostenreduktion durch Reduktion bzw. Substitution von Edelmetallkatalysatoren und kostenintensiven Komponenten (Stromkollektoren/Separatorplatten)

Tab. 23: Vergleich von alkalischer und PEM-Wasserelektrolyse

Einen Vergleich der typischen Strom-Spannungskennlinien für alkalische und PEM-Elektrolyse mit den typischen Arbeitsbereichen zeigt Abb. 98.

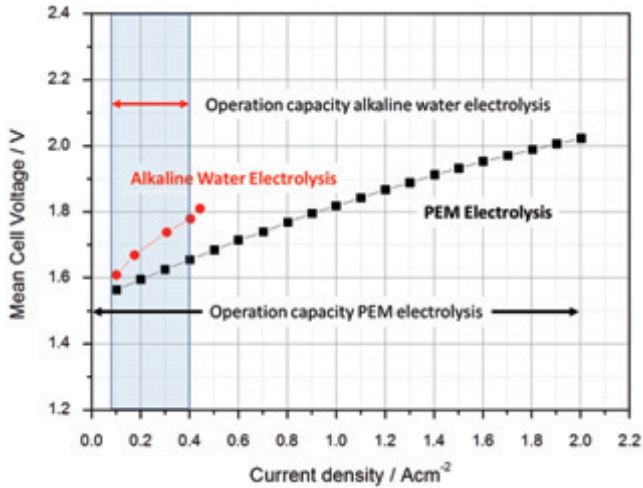


Abb. 98: Typische Strom-Spannungskurven und Arbeitsbereiche für alkalische und PEM-Elektrolyse [nach 44]

[44] Mergel, J., Carmo, M., Fritz, D.L.: Status on Technologies for Hydrogen Production by Water Electrolysis. in Transition to Renewable Energy Systems (Stolten), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2013, in press)

In Abhängigkeit der Einbindung von netzgebundenen Wind-Wasserstoff-Systemen sind die Anforderungen an den Elektrolyseur unterschiedlich, wobei das fluktuierende Angebot erneuerbarer Energien eine besondere Herausforderung an die Verfahrenstechnik der jeweiligen Elektrolysetechniken stellt. Eine besondere Problematik stellt aber das Teillastverhalten, insbesondere bei alkalischen Elektrolyseuren, wegen steigender Gasverunreinigungen dar. So beträgt der untere Teillastbereich von alkalischen Elektrolyseanlagen nur 20 – 40 % der Nennlast, da die Fremdgaskonzentration insbesondere von H_2 in O_2 sehr schnell einen kritischen Bereich von beispielsweise 2 Vol. % erreicht, bei der aus Sicherheitsgründen die Elektrolyse abgeschaltet werden muss. Wie aus Abb. 98 ersichtlich ist, besteht dieses Problem bei der PEM-Elektrolyse nicht, da sie gegenüber der alkalischen Elektrolyse durch die Verwendung von Polymermembranen einen größeren Teillastbereich (5 – 100 %) aufweist, was insbesondere für die Kopplung mit erneuerbaren Energien von Vorteil ist.

Insbesondere besitzt die PEM-Elektrolyse gegenüber der alkalischen Elektrolyse die Fähigkeit bei entsprechend leistungsfähigen Zellen extreme Überlast aufzunehmen, was für die Kopplung eines Elektrolyseurs als Regelleistung zur Netzstabilisierung mit stark fluktuierenden erneuerbaren Energien von großem Vorteil ist. Im Bereich der Überlast verliert man zwar etwas an Wirkungsgrad (Abb. 99), jedoch erniedrigen sich die Investitionskosten pro kW installierte Leistung. In einer Studie zur Technologieoptimierung und Kostenreduzierung von Elektrolyseuren, die gemeinsam mit einer in diesem Umfeld erfahrenen Beraterfirma durchgeführt wurde, sind die Einflussfaktoren Stromkosten, Betriebskosten, Steuerung und Investmentkosten auf die Wasserstoff-Gestehungskosten für die unterschiedlichen Elektrolysetechnologien untersucht worden, wobei eine installierte Elektrolysekapazität in Abhängigkeit von unterschiedlichen Szenarien im Bereich von 64...84 GW für Deutschland im Jahre 2030 prognostiziert wurde.

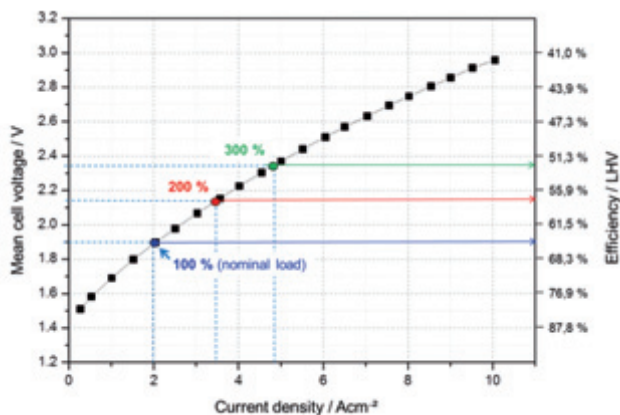


Abb. 99: Strom-Spannungskurve und Wirkungsgrad einer optimierten PEM-Elektrolyse mit der Möglichkeit des Betriebs im Überlastbereich [nach 44]

Abb. 100 zeigt die Investmentkosten in €/kW für unterschiedliche Elektrolyseure im MW-Bereich für das Jahr 2015 und die prognostizierten Kosten im Jahre 2030 für beide Technologien, wobei die PEM-Elektrolyse mit zweikommafünffacher bzw. dreifacher Überlast betrieben werden kann. Die Investmentkosten sind inklusive einer Vorortmontage und Container.

Dabei zeigt sich, dass die alkalische Elektrolyse im Jahr 2030 auf ca. die gleichen Investmentkosten gerechnet wurde wie die PEM-Elektrolyse, jedoch mit der Möglichkeit, die PEM-Elektrolyse mit dreifacher Überlast zu betreiben. D.h. die Kosten pro kW installierte Leistung reduzieren sich um den Faktor 3 bzw. es müssen bei einer angenommenen Elektrolysekapazität von 84 GW im Jahre 2030 nur etwa 28 MW Nennleistung PEM-Elektrolyse installiert werden (Abb. 100, rechts). Bezüglich der Kosten setzt das aber voraus, dass z.B. die Katalysatorbelegung bei gleicher Leistungsfähigkeit für die PEM-Elektrolyse um den Faktor 10 gesenkt wird.

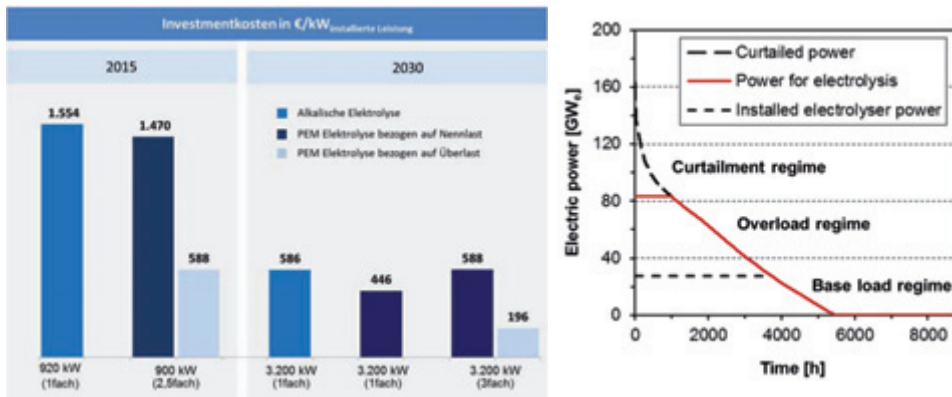


Abb. 100: Investmentkosten Elektrolyseure und installierte Elektrolysekapazität

Aktuelle kommerzielle PEM-Elektrolyseure verwenden auf der Anode etwa 6 mg/cm² Iridium und auf der Kathode etwa 1 – 2 mg/cm² Platin als Katalysator. Deshalb konzentrieren sich die Aktivitäten in der Katalysatorentwicklung für die PEM-Elektrolyse auf die Reduktion bzw. komplette Substitution der Edelmetalle in der Membran-Elektroden-Einheit bei vergleichbaren Leistungen. Um die Technologie der Wasserelektrolyse und insbesondere die der PEM-Elektrolyse realistisch und nachhaltig in den Massenmärkten der Speicherung von erneuerbaren Energien nach dem Jahr 2020 einsetzen zu können, sind gegenüber dem Stand der Technik weitere Technologieschritte erforderlich, um die niedrigen Leistungsdichten, die unzulängliche Stabilität und die hohen Kosten der aktuell eingesetzten Technologien zu verbessern bzw. zu reduzieren. Kurz- und mittelfristig wird sicherlich die heute schon recht ausge-reifte Technik der alkalischen Wasserelektrolyse den steigenden Bedarf an Elektrolyse-Wasserstoff decken, wobei dafür noch Entwicklungs- und Optimeierungsbedarf hinsichtlich Aus- weitung des Teillastbereichs und der Überlastfähigkeit besteht. Langfristig kann die PEM-Elektrolyse eine größere Rolle spielen, da sie durch ihre Vorteile gegenüber der alkalischen Elektrolyse auch für größere Anwendungen > 1 MW Anlagengröße interessant ist. Dazu muss jedoch ein Scale-up der Elektroden- bzw. Zellfläche auf mehr als 1.000 cm² erfolgen.

So konzentrieren sich die Aktivitäten im Bereich der Entwicklung von großskaligen PEM-Elektrolyseanlagen vor allem auf die Kostenreduktion, die Erhöhung der Langzeitstabilität im hoch dynamischen Betrieb und die Vergrößerung der Anlagengröße in den MW-Bereich. Diese Arbeiten werden auch durch zwei eingeworbene Verbundprojekte zur PEM-Elektrolyse im Rahmen der *Förderinitiative Energiespeicher* des BMWi, BMBF und BMU unterstützt.

5.2.1 Projekt EKOLYSER

Im Rahmen des Projekts EKOLYSER (Neue kostengünstige und nachhaltige Materialien für die PEM-Elektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien), das im Leuchtturm „Wind-Wasserstoff-Kopplung“ angesiedelt ist und vom IEK-3 koordiniert wird, werden in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion und den Industriepartnern FuMA-Tech, SolviCore und Gräbener Maschinentechnik kostengünstige und nachhaltige Materialien für die PEM-Elektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien entwickelt, um die PEM-Elektrolyse-Technologie realistisch in Massenmärkten nach dem Jahr 2020 einsetzen zu können.



Das Verbundvorhaben, das vom BMWi gefördert wird, gliedert sich in drei Teilbereiche, wobei alle drei mit besonderen wissenschaftlichen/technischen Herausforderungen verbunden sind:

- Kostensenkung durch verringerte Katalysatorbeladung bzw. Substitution von Edelmetallkatalysatoren
- Membranen mit hoher Leitfähigkeit und mechanischer und chemischer Beständigkeit
- Einsatz von kostengünstigen und korrosionsstabilen Bipolarplatten und Stromverteiler

Zum Ende des Projektes sollen Membranen, MEAs und ein Shortstack zur Verfügung stehen, die das Potential aufzeigen, dass für zukünftige PEM-Elektrolyseure die Kosten durch Verwendung kostengünstiger Materialien gesenkt werden können bei vergleichbarer Leistungscharakteristik und Langzeitstabilität. Es wird erwartet, dass zum Ende des Projekts marktnahe Produkte zur Verfügung stehen und man damit für den Einsatz in den Massenmärkten der Energiespeicherung für die PEM-Elektrolyse ein technisches aber auch wirtschaftliches Potential aufzeigt.

5.2.2 Projekt MAPEL

Für den Einsatz der Elektrolyse-Technik zur Speicherung regenerativ erzeugten Stroms sind bereits diverse Aktivitäten von verschiedenen Unternehmen angekündigt bzw. initiiert worden. Dabei werden in den unterschiedlichen Elektrolyseverfahren Systeme mit heute verfügbaren Material- und Katalysator-technologie realisiert. Auf der anderen Seite wird versucht, durch gezielte Forschung und Entwicklung die Alkalische Elektrolyse und die PEM-Elektrolyse für eine flexible Wasserstofferzeugung mit schnellen und häufigen Lastwechseln im Bereich der regenerativen Energieerzeugung weiterzuentwickeln.



Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projekts MAPEL (Membran-Elektroden-Einheiten für alkalische PEM-Elektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien) soll versucht werden, durch den Einsatz von Anionentauscher-Membranen die Vorteile der alkalischen mit der PEM-Elektrolyse zu kombinieren.

In enger Zusammenarbeit mit der FuMA-Tech GmbH, die auf eine große Erfahrung in der Membranherstellung und Membranverfahrenstechnik speziell auch mit Anionenaustauscher-Membranen zurückblicken kann, sollen neuartige leistungsfähige Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für eine alkalische PEM-Elektrolyse entwickelt werden. Die besonderen Herausforderungen bestehen darin, die chemische Stabilität vorhandener Membranen auch bei höheren Temperaturen zu verbessern, die Leitfähigkeiten zu erhöhen und das Ionomer in die Katalysatorschichten zu integrieren, damit auf Alkali-Ionen im Elektrolyse-Kreislauf verzichtet werden kann. In einem weiteren Ansatz sollen laugenstabile Membranen entwickelt werden, mit deren Hilfe in der klassischen alkalischen Elektrolyse die Teillastfähigkeit verbessert und die Stromdichten erhöht werden kann.

5.3 Nutzung von CO₂ aus Rauchgasen für chemische Prozesse

Die deutschen anthropogenen CO₂-Emissionen beliefen sich im Jahr 2011 auf ungefähr 804 Mio. Tonnen. Nach dem Kyoto-Protokoll (1997) hat sich Deutschland dazu verpflichtet bis 2020 den Ausstoß von Treibhausgasen um 40 % gegenüber dem Stand von 1990 zu verringern. Die Ziele der Bundesregierung sehen sogar vor bis 2050 mindestens 80 % der Emissionen zu reduzieren. Diese Ziele können durch Vermeidung von Emissionen, mittels effizienterer Technologien und Gebäudesanierungen bzw. durch den Ausbau von erneuerbaren Energien wie Windkraft, Solarenergie oder Wasserkraft erreicht werden [45]. Zur Sicherung der Energieversorgung kann mittelfristig nicht überall vollständig auf fossile Kraftwerksprozesse verzichtet werden. Zudem emittieren auch nicht-energetische Industrieprozesse CO₂. Deshalb werden „Carbon Capture“-Technologien erforscht und entwickelt. Jedoch ist die Erdspeicherung des anfallenden Kohlendioxids in Deutschland umstritten und gesetzlich vorerst auf 4 Mio. Tonnen pro Jahr beschränkt [46]. Ein genereller Nachteil der Speicherung besteht im hohen Energieaufwand, da das CO₂ auf einen Druck von mindestens 80 bar komprimiert und zu den Lagerstätten transportiert werden muss.

Eine Alternative zur Speicherung kann die Verwendung von CO₂ als C1-Baustein für die chemische Industrie sein. Durch die Nutzung erhält das Abfallprodukt eine Wertsteigerung, außerdem entfallen Energieaufwand und Kosten für die Speicherung. Derzeit werden weltweit etwa 132 Mio. Tonnen CO₂ pro Jahr, entsprechend 16,4 % der deutschen Emissionen, als Rohstoff für die Produktion von Harnstoff, Methanol, Salicylsäure, anorganischen und organischen Carbonaten sowie für Polycarbonate genutzt (Tab. 24).

Stoff	Unter Nutzung von CO ₂ hergestellt Mio. t/Jahr	CO ₂ Massen- anteil %	CO ₂ gebunden im Produkt Mio. t/Jahr	Jahr
UREA (Harnstoff)	146	0,73	107	2008 [47]
Methanol	6	0,44	2,6	2007 [48]
Salicylsäure	0,17	0,32	0,05	2011 [49]
anorganische Carbonate	45	0,49	22,5	2008 [47]
organische Carbonate	0,1	≈ 0,49	≈ 0,05	2009[47]
Polycarbonate	< 0,01	≈ 0,43	≈ < 0,004	2011 [47]
Summe			≈ 132	

Tab. 24: Stand der heutigen Nutzung von CO₂ als Rohstoff

Kohlendioxid ist eine unreaktive Verbindung mit einer Standardbildungsenthalpie von $\Delta H^\circ_{(298K)} = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$. Das Molekül besitzt aufgrund seiner linearen Geometrie kein Dipolmoment, jedoch machen die polaren C=O Bindungen das Kohlenstoffatom zu einem

[45] Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung 28. September 20, <http://www.bmwi.de> (Dezember 18, 2012)

[46] Kohlendioxid-Speicherungsgesetz – KSpG, 17.08.2012

[47] Kember, M.R., A. Buchard, and C.K. Williams: Catalysts for CO₂/epoxide copolymerisation. Chem. Commun., 47 (2011), p. 41-163

[48] Aresta, M.; Dibenedetto, A.: Utilisation of CO₂ as chemical feedstock: opportunities and challenges. Dalton Trans., 28 (2007), p. 2975-2992

[49] Carus, M.: An overview on conventional and innovative use of carbon dioxide and economical aspects for new options for CO₂ utilization. in CO₂ as chemical feedstock - a challenge for sustainable chemistry 2012. Haus der Technik, Essen

elektrophilen Zentrum und die Sauerstoffatome zu nucleophilen Zentren. Daher ist es möglich, das CO_2 -Molekül in Anwesenheit von Katalysatoren (meist Übergangsmetallkomplexen) mit reaktiven Reaktionspartnern umzusetzen. Bei der Reaktion über einen Katalysator wird die Aktivierungsenergie herabgesetzt, sowie Selektivität und Ausbeute erhöht. Die Konvertierung von Kohlendioxid in höherwertige Produkte kann chemisch, elektrochemisch, biochemisch oder photochemisch erfolgen (Abb. 101). Abhängig von der Natur des Umwandlungsprozesses erfolgt die Zufuhr der benötigten Energie thermisch, elektrisch, chemisch oder durch Licht. Neben der Darstellung von stofflichen Produkten kann die Konvertierung von CO_2 , z.B. zu Methan, auch als Energiespeicher für erneuerbare Energien angewandt werden („Power-to-Gas“). Die zukünftigen Arbeiten am Institut fokussieren sich zunächst auf den Bereich der chemischen Konvertierung von CO_2 zu hochwertigen stofflichen Produkten.

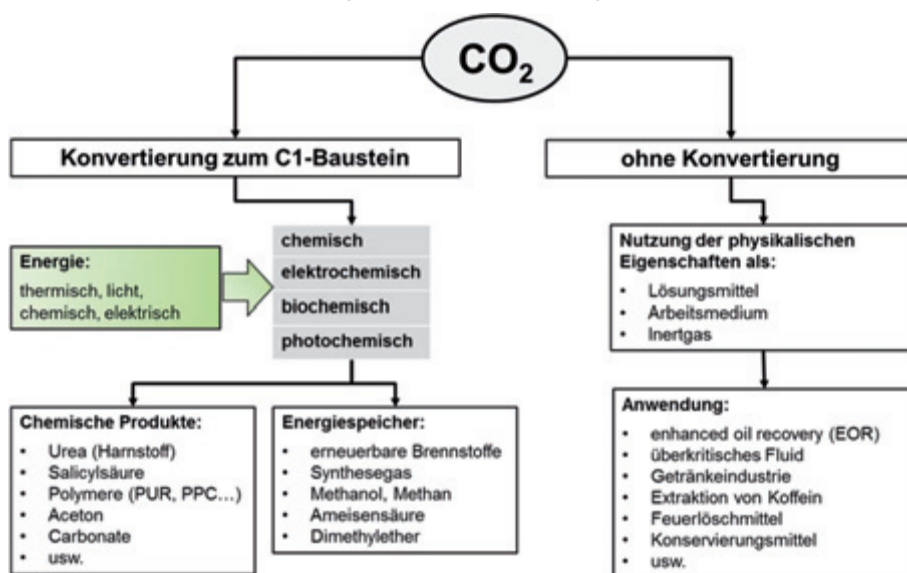


Abb. 101: Mögliche Routen zur CO_2 -Nutzung

5.3.1 Konvertierung von CO_2 zu höherwertigen Produkten

Die Literatur nennt zahlreiche Reaktionen, in denen CO_2 als Edukt verwendet wird. Dazu gehören Reaktionen, bei denen Kohlendioxid direkt mit Wasserstoff hydriert wird und Produkte wie Methanol, Ameisensäure oder Methan entstehen. Diese Reaktionen sind exotherm, jedoch ist die Wasserstoffbereitstellung mit einem enormen Energieaufwand verbunden. Auch Reaktionen mit sogenannten H-aktiven Molekülen werden beschrieben. Dazu gehören Verbindungen mit α -aciden Wasserstoffatomen (z.B. Aceton), Verbindungen mit Wasserstoffatomen direkt an Dreifach-Kohlenstoffbindungen und aromatische Stoffe mit Wasserstoffatomen in ortho- oder para-Position zu funktionellen Gruppen. Des Weiteren kann CO_2 mit unterschiedlichsten Kohlenwasserstoffen (z.B. Alkanen, Alkenen, Alkinen, ...), gespannten cyclischen Kohlenwasserstoffen (Cyclopropanen), Heterocyclen (Epoxiden) sowie mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie Ammoniak oder Aminen reagieren (Tab. 25).

Reaktionspartner	Produktklassen	Beispiele
H ₂	Säuren, Ester, Ketone, Aldehyde , höhere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe	Ameisensäure, Methan, Methanol, Formaldehyd, Dimethylether, Oxalsäure...
H-aktive anorganische Verbindungen	Carbonsäuren	p- und o-Hydroxybenzoesäure, Phenylpropionsäure, Acrylsäure,...
Alkane	Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren	Acetaldehyd, Essigsäure, Aceton...
Alkene	Säuren, Ester, Alkohole, Epoxide	Propanol, Ethylenoxid, Acrylsäure...
Alkine	Pyrone, Lactone	3,4,5,6-tetraethyl-2H-pyran-2-on,...
Allene	Lactone, Ester	3,4,5,6-tetramethyl-2H-pyran-2-on
Diene	Lactone, Säuren, Ester	Hex-3-endicarbonsäure
Epoxide	zyklische Carbonate	Ethylencarbonat, Propylencarbonat
Cyclopropane	Lactone	4,5,5-trimethylfuran-2(5H)-on
Ammoniak und Amine	Urea/-derivate, Carbamate, Amino- säuren, Carbamidsäuren, zyklische Carbamate, Aminoalkohole	Urea, 1,3 dicyclohexylurea, 2-Aminipropansäure

Tab. 25: Reaktionspartner und die daraus resultierende Produktklassen sowie Beispiele [50,51,52,53,54]

Einige der Reaktionen mit CO₂ führen zu Produkten, die nach ihrer Verwendung das zuvor gebundene Kohlendioxid wieder freisetzen. Einige dieser primären Produkte können über Folgereaktionen zu Stoffen mit längerer CO₂-Fixierungsdauer umgesetzt werden. So können Harnstoff und Formaldehyd zu Harnstoff-Formaldehyd-Harzen (UF-Harze) reagieren [52] (siehe Abb. 102), welches unter anderem als Klebstoff zur Herstellung von Holzwerkstoffen verwendet wird. Die Herstellung einiger Polymere ist durch die Reaktion von CO₂ mit Epoxiden möglich. CO₂ reagiert mit Ethylenoxid oder Propylenoxid bei Verwendung von Cobalt- oder Chrom-Salen-Komplexen als Katalysator unter einer alternierenden Copolymerisation zu Polyethylencarbonate (PEC) bzw. Polypropylencarbonate (PEC). Diese Polymere finden als Porenbildner in der Keramikindustrie sowie als bioregenerative Kunststoffe ihre Anwendung. Bei der Verwendung von Doppelmetall-cyanidkatalysatoren (DMC-Katalysatoren) entstehen Polyetherpolycarbonatpolyole (siehe Abb. 102), bei denen neben Carbonateinheiten auch Ethereinheiten gebildet werden. Dieses Polyol ist der Ausgangsstoff für Polyurethan-Schäume, die z.B. als Dämmstoffe und Polstermaterial verwendet werden.

-
- [50] Aresta, M.: Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, M. Aresta, Editor 2010, WILEY-VCH: Weinheim
- [51] Inoue, S.; Yamazaki, N.: Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide 1982, Japan: KODANSHA SCIENTIFIC BOOKS
- [52] Kuckshinrichs, W., et al.: Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt, 2010, Band 60
- [53] Peters, M.; Köhler, B.; Kuckshinrichs, W.: Chemical Technologies for Exploiting and Recycling Carbon Dioxide into Value Chain. ChemSusChem, 4 (2011), p. 1216-1240
- [54] Xiadoing, X.; Moulijn, J.A.: Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products. Energy & Fuels, 10 (1996), 305-325

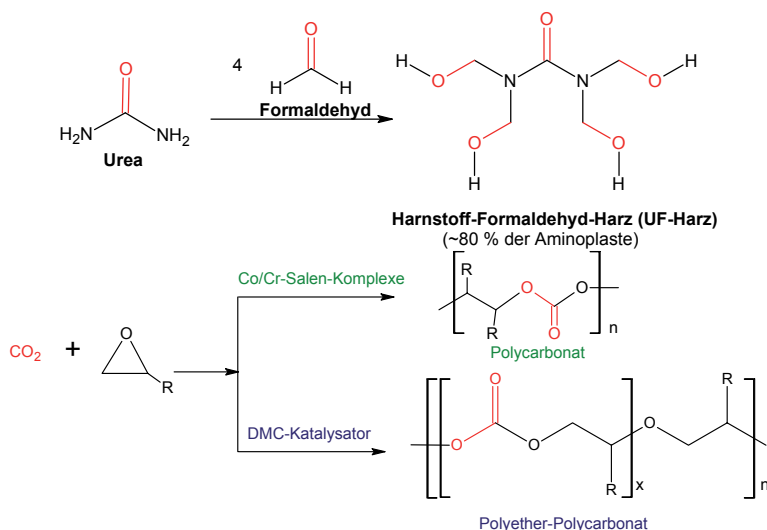


Abb. 102: Chemische Strukturformel beispielhafter Reaktionsprodukte

5.3.2 Bewertung der möglichen Reaktionen

Ziel einer laufenden Dissertation ist die Identifizierung von Reaktionen und Prozessen, mit denen CO_2 alternativ zur Speicherung sinnvoll genutzt werden kann. Produkte mit hoher Wertigkeit und hohem Marktvolumen sind besonders von Interesse. Die Prozesse sollen wirtschaftlich und energetisch konkurrenzfähig zu konventionellen Methoden sein und insgesamt zu einer CO_2 -Vermeidung führen. Auch eine mögliche Anbindung der Prozesse an die CO_2 -Emissionsquelle soll betrachtet und bewertet werden. Ein besonderes Interesse gilt auch sekundären Vorteilen, die sich aus der Nutzung von CO_2 als Rohstoff ergeben können, wie etwa die Vermeidung von giftigen und umweltschädlichen Reaktanden, Zwischenprodukten bzw. Nebenprodukten. Dies kann die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses erheblich verbessern, da Kosten für Entsorgungen und Aufbereitungen entfallen. Ein Beispiel dafür ist die Herstellung von Dimethylcarbonat (DMC), welches ein wichtiger Ausgangsstoff für Polymere ist. Seit 1970 wird DMC durch die Reaktion von Phosgen mit Methanol hergestellt. Der wesentliche Nachteil dieser Reaktion liegt in der Toxizität von Phosgen und die damit verbundene Limitation in Transport und Lagermenge, außerdem entstehen bei der Umsetzung chlorierte Abfälle. Eine phosgenfreie Synthese von Dimethylcarbonat kann über Methanol und Harnstoff erfolgen, wobei beide Edukte über CO_2 zugänglich sind. Alternativ führt auch eine direkte Umsetzung von CO_2 mit Methanol zu DMC.

5.3.3 Methoden

Mit Hilfe von Energie und CO_2 -Bilanzen werden die konventionellen Prozesse mit den Routen über CO_2 verglichen und bewertet. Bei Bedarf wird die Bewertung durch eine Prozesssimulation unterstützt. Dazu kann auf langjährige Erfahrung im Bereich der Kraftwerks- und Prozesssimulation innerhalb des Institutes zurückgegriffen werden.



Daten

Zahlen, Daten und Fakten

- Das Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)
- Abteilungskompetenzen im Überblick
- Publikationen, Technologietransfer und Ressourcen
- Gremienarbeit
- Beiträge zu Messen und Ausstellungen
- Anfahrtsbeschreibung
- Abkürzungsverzeichnis

6.1 Das Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Als Reaktion auf die forschungs-, energie- und umweltpolitische Neuausrichtung nach der Energiewende hat das Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-3) die bisher auf Brennstoffzellen fokussierten FuE-Tätigkeiten auf Wasserstofftechnologien und Batterien ausgedehnt. Das verbindende Element dieser drei FuE-Felder wird durch die elektrochemische Verfahrenstechnik als ausgewiesene Kernkompetenz des IEK-3 bereitgestellt. Als Konsequenz auf diese thematische Verbreiterung wurde das IEK-3 Mitte 2012 umbenannt und trägt nun den Namen „Elektrochemische Verfahrenstechnik“. Die Nachjustierung der FuE-Themen hat die Implementierung von jetzt fünf FuE-Schwerpunkten zur Folge. Die keramische Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC, die Direktmethanol-Brennstoffzelle DMFC, die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC), die Reformierung und Entschwefelung von flüssigen Energieträgern, die zur Wasserstoffversorgung von Brennstoffzellen genutzt werden sollen sowie die Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (PEM-EL) gehören nun zum FuE-Portfolio des IEK-3, das in Abb. 103 mit der entsprechenden Kompetenzzuordnung dargestellt ist.



Abb. 103: Fachabteilungen im Kreuzungsbereich von Kompetenzfeldern und FuE-Schwerpunkten

Durch die Konzentration auf fünf unterschiedliche Technologien bei gleichzeitiger Fokussierung auf konkrete Anwendungsfelder ist es möglich, diese FuE-Schwerpunkte jeweils von den grundlegenden Phänomenen bis zur Verfahrenstechnik des Gesamtsystems mit Teams überkritischer Größe zu bearbeiten. Dabei wird immer wieder versucht, Synergien zwischen den Fachdisziplinen freizusetzen und die Umsetzung von der Theorie bis zum Technikumsmaßstab durchzuführen. Stationäre, portable und mobile Applikationen bis hin zu kompletten Systemen mit Brennstoffzellen, aber auch deren Kostenaspekte werden in der Verfahrens- und Systemanalyse auf ihre Anwendbarkeit hin und auch im Vergleich zu Konkurrenzsystemen technisch, energetisch und wirtschaftlich bewertet. Neu ist die Bewertung zukunftsweisender Energieversorgungskonzepte im Hinblick auf ihr CO₂-Minderungspotenzial und ihre Investitionskosten. Darüber hinaus werden die anwendungsorientierten FuE-Arbeiten von

grundlegender Forschung zur Auflösung von Strukturwirkungsbeziehungen mittels gezielt ausgewählter und weiterentwickelter Analysemethoden begleitet.

Die Forschungsarbeiten des IEK-3 sollen bei gesellschaftlicher, ökologischer und ökonomischer Relevanz im internationalen Vergleich Spitzenergebnisse erbringen. Diese Qualität der Arbeit soll durch grundlegende Forschung in enger Koordination mit technischen Entwicklungsarbeiten erzielt werden. Hierbei kommt internationalen Kooperationen mit Partnern aus Forschung und Industrie besondere Bedeutung zu. Das Institut ist auf die Umsetzung der Forschungsergebnisse in innovative Produkte, Verfahren und Prozesse ausgerichtet. Angebote zur Aus- und Weiterbildung stehen im Fokus der Zusammenarbeit mit Universitäten, Fachhochschulen, Lehrwerkstätten und Ausbildungszentren.



Institut für Energie- und Klimaforschung
IEK-3: Elektrochemische Verfahrenstechnik
Forschungszentrum Jülich GmbH
52425 Jülich

Jülich stellt im Brennstoffzellenbereich die größte institutionelle Forschungsmannschaft in Europa mit etwa 160 Mitarbeitern. Davon ist etwa die Hälfte im Bereich der SOFC tätig, wovon wiederum etwa 1/5 auf die Aktivitäten des IEK-3 entfallen. In der SOFC sind drei weitere Institute, das IEK-1 zuständig für die Werkstoffherstellung, das IEK-2 zuständig für die Werkstoffprüfung und Stahlforschung, das IEK-9 zuständig für die Elektrochemischen Grundlagen sowie das Zentralinstitut für Engineering und Technologie (ZEA-1) für den Stackbau, tätig. Mit den weiteren etwa 95 der 110 Mitarbeiter des IEK-3 werden die Niedertemperatur-Brennstoffzellen und die PEM-Elektrolyse vorangetrieben. Für die Arbeitsfelder des IEK-3 gibt es einen Koordinator, der als Ansprechpartner für übergreifende Themen gerne bereitsteht.

Institutsleiter



Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten
Tel.: 02461-61-3076
e-mail: d.stolten@fz-juelich.de

Ständiger Vertreter des Institutsleiters und Wissenschaftlicher Koordinator



Dr.-Ing. Bernd Emonts
Tel.: 02461-61-3525
e-mail: b.emonts@fz-juelich.de

6.2 Abteilungskompetenzen im Überblick

Direktmethanol-Brennstoffzelle

Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

Arbeitsgebiete, Leistungsangebote

Die DMFC wird von der MEA bis zum Stack in der Abteilung und in engster Kooperation mit der Verfahrenstechnik bis zum System bearbeitet. Neue Membran- und Katalysatormaterialien werden charakterisiert und innovative Membran-Elektroden-Einheiten werden daraus erarbeitet und hergestellt. Dabei ist die Struktur-Wirkungsbeziehung der Elektrodenschichten ein Arbeitsschwerpunkt. Stack-Modellierung und Auslegung, sowie neue analytische Verfahren in der Stacktechnik zusammen mit automatisierten Herstellmethoden im Technikumsmaßstab sichern die Brückenfunktion zwischen Wissenschaft & Technik.

Die HT-PEFC wird von der Elektrode bis zum Stack in Kooperation mit Partnern bearbeitet. Neue Elektrodenstrukturen und -präparationsmethoden werden erarbeitet, MEAs hergestellt und elektrochemisch charakterisiert. Darüber hinaus werden Untersuchungen der Strukturwirkungsbeziehungen der Elektrodenschichten vorgenommen. Durch Modellierungen wird ein vertieftes Prozessverständnis entwickelt. Zusätzlich finden Simulationsarbeiten auf Zell- und Stack-Ebene statt, welche die Entwicklung von luft- und flüssigkeitsgekühlten Stacks mit hoher Leistungsdichte unterstützen.

Anlagen, Verfahren, Methoden

Einrichtungen

- Teststände zur elektrochemischen Untersuchung von DMFCs, PEFCs und Stacks
- Apparatur zur magnetotomographischen Untersuchung der Stromdichteverteilung von Einzelzellen und Stacks
- Apparaturen zur Charakterisierung von Membranen für die PEFC und DMFC
- Beschichtungsmaschine zur kontinuierlichen Herstellung von MEA-Komponenten
- Roboteranlage zur automatisierten Herstellung von Zellkomponenten (stanzen und pressen) und Stacks (assemblieren)

Einrichtungen

- Teststände zur elektrochemischen Charakterisierung von MEAs
- Teststände zur elektrochemischen Untersuchung von Stacks bis 5 kW_{el}
- Apparaturen zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden

Modelle

- Simulationsmodelle zur Beschreibung von Stoff-, Ladungs- und Wärmetransportprozessen in Zellen und Stacks

Ansprechpartner



Dr.-Ing. Martin Müller
Tel.: 02461-61-1859
e-mail: mar.mueller@fz-juelich.de



PD Dr. rer. nat. Werner Lehnert
Tel.: 02461-61-3915
e-mail: w.lehnert@fz-juelich.de

Arbeitsgebiete, Leistungsangebote

Fortschrittliche PEM-Elektrolyseure ermöglichen die wirtschaftliche H_2 -Erzeugung aus regenerativen Stromüberschüssen. Unterstützt von Projektpartnern aus Forschung und Industrie werden Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) entwickelt, die mit weniger Platingruppemetallen für die katalytischen Reaktionen bei vergleichbaren Leistungen auskommen oder die vollständige Substitution dieser Metalle erlauben. Neue Membrantypen sollen geplanten Großsystemen zu ausreichender Stabilität verhelfen. Weitere Arbeitsthemen sind die Identifikation kostengünstiger Materialien und die Entwicklung von Herstellverfahren für metallische Bipolarplatten.

Wasserstoff hergestellt aus handelsüblichen Kraftstoffen ermöglicht den frühen Einsatz der Brennstoffzellentechnik. Das Institut ist spezialisiert auf die Reformierung von Mitteldestillaten – Diesel, Kerosin und Heizöl -. Dabei wird das gesamte System einschließlich Entschwefelung und CO-Reinigung bearbeitet. Der Fokus liegt auf Reaktoren, im Leistungsbereich von 3 – 50 kW, die in Hochtemperatur-PEFC- oder SOFC-Systeme integriert werden. Komplexe, realitätsnahe Modelle, auf deren Basis direkt die Reaktorauslegung und der Bau erfolgen, werden unterstützt von Glasmodellen an denen mittels Ähnlichkeitstheorie Strömungen visualisiert werden

Anlagen, Verfahren, Methoden**Einrichtungen**

Teststände zur Charakterisierung von Elektrokatalysatoren

Teststände zur elektrochemischen Charakterisierung von CCMs

- Apparaturen zur Charakterisierung von Membranen, Stromkollektoren und metallischen Bipolarplatten
- Teststand zur elektrochemischen Untersuchung von bis 30 kW_{el}

Modelle

Simulationsmodelle zur Beschreibung von Stoff-, Ladungs- und Wärmetransportprozessen in Zellen und Stacks

Einrichtungen und Modelle

- Teststände zur Untersuchung von Reaktoren zur Reformierung, Wasser-Gas-Shift-Reaktion, preferenziellen Oxidation und Entschwefelung
- Teststände zum Screening und zur Untersuchung von Katalysatoren hinsichtlich Aktivität und Selektivität
- Analysegeräte zur Konzentrationsbestimmung (GC, GC/MS, NDIR) von Reaktionsgasen
- Apparaturen zur fraktionellen Destillation von Kraftstoffen
- CFD-Simulationsprogramme zur Visualisierung der Eduktvermischung und Auslegung von Reaktoren

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Jürgen Mergel
Tel.: 02461-61-5996
e-mail: j.mergel@fz-juelich.de



Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters
Tel. 0261-61-4260
e-mail: ra.peters@fz-juelich.de

Verfahrenstechnik Brennstoffzelle

Physikochemisches Brennstoffzellenlabor

Arbeitsgebiete, Leistungsangebote

Auslegung und Bau effizienter Brennstoffzellenanlagen erfordern detaillierte Kenntnisse von der Zelle bis zur gesamten Anlage. Diese intensiven Wechselwirkungen zwischen Zelle und Gesamtanlage stellen eine Herausforderung an die Entwicklung dar, die hier besonders genutzt wird. In intensiver Zusammenarbeit mit der Zell- und Stack-Technik sind drei DMFC-Testanlagen (2 kW) und zwei SOFC Testanlagen (1 kW, 20 kW) erstellt worden. Schwerpunkte sind die Entwicklung neuer Anlagenkonzepte, deren Test und Bewertung, die Entwicklung von Komponenten gemeinsam mit der Industrie sowie Test und Entwicklung von Steuer- und Regelkonzepten.

Bei fortschreitender, technischen Entwicklung gewinnen wissenschaftliche Arbeiten zum Verständnis zukünftiger Energiesysteme zunehmend an Bedeutung. Daher befasst sich die Abteilung mit der grundlegenden Auflösung von Material- und Struktureigenschaften auf das Wirkungsverhalten bei deren Einsatz in energietechnischen Kernkomponenten. Dabei kommen bildgebende, physikalische und ortsaufgelöste Analysemethoden zum Einsatz. Diese sind darauf ausgerichtet, die chemischen und strukturelle Veränderungen, die mechanische und thermodynamische Eignung sowie die fluid-dynamische und elektrochemische Leistungsfähigkeit zu bestimmen.

Anlagen, Verfahren, Methoden

Einrichtungen und Modelle

Teststände für

- Hochtemperatur-Wärmeaustauscher bis 850 °C und 200 m³ Luft/h
- Reformier und Nachverbrenner für SOFC-Stacks einer Leistung von 5 kW
- Luftkompressor bis 100 m³/h und abgasbeheizte Dampferzeuger für SOFC-Anlagen
- verfahrenstechnische Untersuchung von DMFC-Stacks und Systemkomponenten
- CFD-Modelle zur Ermittlung der Strömungsverteilung in Stacks
- Simulationsmodelle zur Auslegung von Brennstoffzellen-Anlagen

Einrichtungen und Methoden

- Bildgebende Analysemethoden:
Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (FE-REM) mit EDX-Analyse, Lichtmikroskope und konfokales Laserscannmikroskop
- Ortsaufgelöste Analysemethoden:
Segmentierte Zellentechnologie (SCT), Magnetotomographie und Massenspektroskopie (SRMS)
- Physikalische Analysemethoden:
Thermogravimetrische Analyse (TG und TGA), dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), Klimaschrank, Zugprüfmaschine mit Klimakammer, Standardporosimeter, Partikelgrößen-Meßgerät

Ansprechpartner



Prof. Ludger Blum
Tel.: 02461-61-6709
e-mail: l.blum@fz-juelich.de



PD Dr. Carsten Korte
Tel.: 02461-61-9035
e-mail: c.korte@fz-juelich.de

Verfahrens- und Systemanalyse

Arbeitsgebiete, Leistungsangebote

Die Auswahl sinnvoller zukünftiger Energiesysteme und die Steuerung ihrer Entwicklung erfordern einen systemischen Ansatz, der hier für Brennstoffzellen betrieben wird. Basis der Untersuchungen sind Energiekettenbetrachtungen, Benchmarks zu anderen Anwendung- und Herstelltechnologien und wirtschaftliche Vergleiche. Durch die breite experimentelle Basis und das weiterreichende Modelling im Institut können in gesamte Systeme modellmäßig aufgebaut und mit konkurrierenden Techniken realitätsnah verglichen und Entwicklungspotenziale, wie auch Defizite aufgezeigt werden. Studien für die Industrie werden auch mit Informationsschutz durchgeführt.

Anlagen, Verfahren, Methoden

Methoden

- Konzeptstudien für die Brenngaserzeugungs- und Energiesysteme mit Brennstoffzellen
- ganzheitliche Bewertungsmethoden (Lebenszyklusanalyse) für Energiesysteme

Ansprechpartner



Dr.-Ing. Michael Weber
Tel.: 02461-61-8626
e-mail: m.weber@fz-juelich.de

6.3 Publikationen, Technologietransfer und Ressourcen

Die wissenschaftlich-technischen Arbeitsergebnisse des IEK-3 wurden sowohl in einschlägigen Journalen veröffentlicht als auch auf internationalen wie nationalen Konferenzen zum Arbeitsthema einer interessierten Fachwelt präsentiert. Wichtige Journale, die im Berichtszeitraum drei und mehr referierte Beiträge des IEK-3 veröffentlichten, waren das Journal of Power Sources (2011: 9; 2012: 1), das Journal of Hydrogen Energy (2011: 5, 2012:4), das Journal of the Electrochemical Society (2011: 2, 2012: 3) und Electrochimica Acta (2009: 2, 2010: 2), die Electrochemistry Communications (2011: 2, 2012: 1). Die wichtigsten Konferenzen mit IEK-3-Beteiligungen waren 2011 die International Conference on Energy Process Engineering in Frankfurt am Main mit 3 Beiträgen, das 12th International Symposium Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XII) in Montreal, Kanada mit 3 Beiträgen und das 219 ECS Meeting in Montreal, Kanada mit 2 Beiträgen. 2012 beteiligte sich das IEK-3 mit 3 Beiträgen am 10th European SOFC Forum in Luzern, Schweiz und mit 2 Beiträgen an der 8. VDI-Tagung Innovative Fahrzeugantriebe in Dresden. Auf zahlreichen weiteren Fachkonferenzen im In- und Ausland leistete das IEK-3 mit Einzelbeiträgen aus den wissenschaftlichen Fachabteilungen seinen spezifischen Beitrag. Darüber hinaus wurden im Berichtszeitraum 2011 und 2012 fünf Doktorarbeiten in den FuE-Schwerpunkten HT-PEFC (2), DMFC (1), SOFC (1) und BGS (1) sowie eine Dissertation zur Einführung einer H₂-Infrastruktur in Deutschland fertiggestellt.

Jahr		2011	2012
Publikationen	Referierte Journale ¹⁾	23	23
	Bücher und Journale	8	12
	Aufsatz in einem Buch	12	27
	Dissertationen	2	4
Technologie- transfer	Laufende Drittmittelprojekte	43	48
	HGF-Initiativen & Portfolios	4	4
	Patentanmeldungen	4	6
	Patenterteilungen	1	7
Ressourcen²⁾	Personal (PoF ³⁾ /Drittmittel)	105 (71/26)	106 (66/27)
Erläuterungen	¹⁾ nach ISI-Zitationsindex ²⁾ Angaben in PJ/a ³⁾ PoF: Programmorientierte Förderung		

Tab. 26: Kerndaten des IEK-3 für 2011 und 2012

Zur Gewährleistung eines erfolgreichen Technologietransfers beteiligte sich das IEK-3 an zahlreichen FuE-Projekten (2011: 43; 2012: 48), die von der Europäischen Kommission, den Bundesministerien für Wirtschaft (BMWi) sowie für Bildung und Forschung (BMBF) und dem

Wirtschaftsministerium des Landes Nordrhein-Westfalen finanziell gefördert oder von der Wirtschaft finanziert wurden. Dabei übernahm das IEK-3 in einigen Projekten auch die Leitung und Koordination. Aus der Zusatzförderung der Helmholtz-Gemeinschaft wurden während des zweijährigen Berichtszeitraums insgesamt vier grundlegende und systemorientierte insgesamt FuE-Projekte zu Batterien, Elektrolyseuren und Membranen installiert und substantiell unterstützt. Weitere Bausteine zum geordneten Technologietransfer sind die zahlreichen Patentanmeldungen (2011: 4, 2012: 6) und Patenterteilungen (2011: 1, 2012: 7) im Berichtszeitraum.

Das IEK-3 verfügt über etwa 110 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter, die auf der einen Seite aus Mitteln der Programmorientierten Förderung (PoF) der Helmholtz Gemeinschaft der Forschungseinrichtungen (HGF) und auf der anderen Seite aus Drittmitteln finanziert werden. Ein Teil des IEK-3-Personals ist auf der Basis eines Teilzeitvertrages beschäftigt, so dass sich die effektive Personalkapazität in 2011 auf 105 PJ/a und in 2012 auf 106 PJ/a beläuft.

6.4 Gremienarbeit

Die national wie international anerkannte Kompetenz des IEK-3 auf dem Gebiet der Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnik schlägt sich auch in der Repräsentanz und Mitarbeit einiger IEK-3-Wissenschaftler in nationalen und internationalen Gremien nieder. Ein Beitrag mit internationaler Sichtbarkeit ist die Leitung der 2nd International Conference on Energy Process Engineering 2011 (2nd ICEPE 2011) durch Professor Stolten und die Koordination der ICEPE unter aktiver Mitwirkung zahlreicher Wissenschaftler des IEK-3. Darüber hinaus arbeiten Professor Stolten, Dr. Samsun und Dr. Müller in leitenden Positionen der für Brennstoffzellen zuständigen Gremien der International Energy Agency (IEA). Auf nationaler Ebene ist Professor Stolten Mitglied des Beirats der Nationalen Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NOW) und vertritt dort den HGF-Teil des deutschen Forschungsbereichs. Die Gremienarbeiten der IEK-3-Mitarbeiter auf den unterschiedlichen Ebenen sind im Folgenden aufgelistet und erläutert.

IEA Advanced Fuel Cells Implementing Agreement

seit 2000, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Stellvertretender Vorsitzender des Executive Committee & Leiter der Deutschen Delegation

seit 2004, Dipl.-Ing. J. Mergel

Mitglied des Annex 22 "Collaborative Research on Polymer Electrolyte Fuel Cells"

seit 2009, Dr.-Ing. R.C.Samsun

Mitglied des Executive Committee

seit 2009, Dr.-Ing. M. Müller

Operating Agent für Annex 27

seit 2011, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Vorsitzender des Executive Committee

Fachausschuß Energieverfahrenstechnik der GVC / VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen

seit 2003, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied des Fachausschusses „Energieverfahrenstechnik“

seit 2006, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Stellvertreter Vorsitzender des Fachausschusses „Energieverfahrenstechnik“

seit 2008, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Vorsitzender des Fachausschusses „Energieverfahrenstechnik“

Aufsichtsrat der Masterflex AG

2004 - 2011, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Stellvertretender Aufsichtsratsvorsitzender

Initiative Qualifizierung - Brennstoffzelle

seit 2005, Dr.-Ing. B. Emonts

Mitglied des Führungskreises

Fachausschuß BREZEL der VDI-Gesellschaft

seit 2005, Prof. L. Blum

Mitglied des Fachausschusses

Global Roundtable on Climate Change der Columbia University, New York

seit 2006, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied

DKE – Normungsarbeitskreis “Portable Brennstoffzellensysteme”

seit 2006, Dipl.-Ing. J. Mergel

Mitglied des Arbeitskreises

WILEY-VCH Zeitschrift “Fuel Cells“

seit 2006, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied des Beirats

Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie

seit 2007, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied des Beirats und Vertreter der HGF für Forschung

Netzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW

2007 - 2011, Dr.-Ing. H. Janßen und Dipl.-Ing. N. Kimiaie

Mitglieder der Arbeitskreise Gesamtsystem sowie Stackdesign und -assemblierung

N.ERGY im FCH Undertaking der EU

seit 2008, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Vertreter des Vollmitglieds Forschungszentrum Jülich

Seit 2008, Prof. Dr.-Ing. R. Peters

Mitglied des Fachausschuss „AA Transport und Betankungsinfrastruktur“

Forschungsverbund Erneuerbare Energien (FVEE)

seit 2009, Dr.-Ing. B. Emonts

Vertreter des Mitglieds Forschungszentrum Jülich für Brennstoffzellen

h2-netzwerk-ruhr

seit 2009, Dr.-Ing. B. Emonts

Mitglied

seit 2012, Dr.-Ing. B. Emonts

Stellvertretender Vorsitzender

IEA Experts' Group on Science for Energy (EGSE)

seit 2009, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Co-Chairman

Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungseinrichtungen (AGEF)

seit 2010, Dipl.-Ing. J. Mergel

Mitglied des Vorstandes

2nd International Conference on Energy Process Engineering 2011: Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants, Frankfurt am Main

seit 2010, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Konferenzleiter als Vorsitzender der Fachgruppe Energieverfahrenstechnik der Dechema/VDI, Leiter des Organising Committee

seit 2010, Dr.-Ing. M. Weber

Mitglied des Organising Committee

Netzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW

Seit 2012, Dr.-Ing. B. Emonts und Dipl.-Ing., Dipl. Wirtschaftsing. T. Grube

Vorsitzende der Plattform Wasserstoff und der Expertengruppe H₂-System

3rd International Conference on Energy Process Engineering 2013: Transition to Renewable Energy Systems, Frankfurt am Main

seit 2012, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Konferenzleiter und Leiter des Organisationskomitees

seit 2012, Dr.-Ing. B. Emonts

Mitglied des Organisationskomitees

6.5 Beiträge zu Messen und Ausstellungen

Das IEK-3 hat sich zum Ziel gesetzt, seine Innovationskraft durch neue Technologie-demonstratoren und wegbereitende Entwicklungsbeiträge aus den FuE-Schwerpunkten des Instituts zu belegen. Als alljährlicher Höhepunkt für ein Präsentationsforum verifizierter Highlights des Jahres stellt die Technologiemesse in Hannover dar. 2011 präsentierte das IEK-3 die neuesten Technologieentwicklungen zu drei ausgesuchten FuE-Themen. Mit den kompaktesten Modulen zur Brenngaserzeugung sowie einem neuen HT-PEFC-Stack wurde der Entwicklungsstand bei der Bordstromversorgung für schwere Transportanwendungen gezeigt. Der aktuelle Stand der SOFC-Entwicklung wurde durch einen 5 kW-Stack dokumentiert, der nach neuesten Gesichtspunkten zur Vermeidung unzulässiger Thermospannungen, die zur Leckage führen, appliziert wurde. Mit den DMFC-Exponaten wurde darauf Bezug genommen, mit welchen Designmaßnahmen die neueste Systementwicklung zu einem Langzeittest von mindestens 5.000 Stunden angetreten ist. Als Repräsentant des Nordrhein-Westfälischen Umweltministeriums besuchte Minister Remmel – in Abb. 104, rechts - den Jülicher Messestand und wurde von Professor Stolten in die FuE-Details eingeführt.



Abb. 104: Hannover Messe 2011: Jülicher Messestand (links) und Informationsbesuch von Minister Remmel (rechts)

Im Verlauf des Jahres wirkte das IEK-3 an zwei weiteren Messen und Ausstellungen mit. Die Einzelheiten können der folgenden Auflistung entnommen werden.

2011

Hannover Messe 2011

4. - 8.04.2011, Hannover

Brennstoffzellen-Forschung und Technologieentwicklung

CeMat 2011

2. - 6.05.2011, Hannover

Horizontalkommissionierer mit DMFC-Versorgungsmodul

H2 Expo 2011

8. - 9.06.2011, Hamburg

Bordstromversorgung für den Luftfahrtsektor

Ein Jahr später präsentierte das IEK-3 auf der Hannover Messe 2012 Beiträge aus den FuE-Schwerpunkten DMFC, HT-PEFC, SOFC und Brenngaserzeugung (siehe Abb. 105, links). Dabei standen die jüngsten Erfolge bei ausgedehnten Langzeituntersuchungen mit einem DMFC-System, mit zwei unterschiedlichen SOFC-Stacks und mit einem Kerosinreformer im Vordergrund der Darstellungen.



Abb. 105: Messeauftritt des IEK-3: Hannover Messe 2012 (links) und 18. WHEC 2012 (rechts)

Mit der Beteiligung des IEK-3 an der Ausstellung im Rahmen des Deutschen Pavillons der 19th World Hydrogen Energy Conference 2012 in Toronto machten Wissenschaftler des Instituts auf die Möglichkeit zur Zusammenarbeit an technologieübergreifenden Themen wie Modellierung und Simulation, Analytik, Fertigungstechnik sowie Verfahrensanalyse aufmerksam (siehe Abb. 105, rechts). Einen Überblick der 2012 besuchten Veranstaltungen und thematischen Ausrichtung gibt die folgende Auflistung.

2012

Hannover Messe

23. - 27.04.2012, Hannover

Brennstoffzellen-Forschung und Technologieentwicklung

19th WHEC 2012

3. – 7.06.2012, Toronto, Kanada

Kompetenzen für die Brennstoffzellen- und Elektrolyseforschung

9th European SOFC Forum

26. - 29.06.2012, Luzern/Schweiz

SOFC-Forschung und Technologieentwicklung

f-cell 2012

8. – 10.10.2012, Stuttgart

Brennstoffzellenbasierte Energiesysteme für die Elektromobilität der kW-Klasse

6.6 Anfahrtsbeschreibung

6.6.1 Mit dem PKW

Aus Richtung Köln kommend über die Autobahn A 4 (Köln - Aachen) bis Abfahrt Düren, dort rechts abbiegen in Richtung Jülich (B 56), nach etwa 10 km rechts in die L 253 abbiegen, der Beschilderung zum Forschungszentrum folgen.

Aus Richtung Aachen kommend über die Autobahn A 44 (Aachen - Düsseldorf) bis Abfahrt Jülich-West, am ersten Kreisverkehr links in Richtung Jülich, am zweiten Kreisverkehr rechts abbiegen in Richtung Düren (B 56); nach ca. 5 km links in die L 253 einbiegen, der Beschilderung "Forschungszentrum" folgen.

Vom Flughafen Düsseldorf die Autobahn A 52 (Richtung Düsseldorf/Mönchengladbach), dann die A 57 (Richtung Köln) bis Neuss-West, weiter auf der A 46 (Richtung Jüchen/Grevenbroich), dann A 44 (Richtung Aachen). Weiter wie "aus Richtung Düsseldorf kommend".

Aus Richtung Düsseldorf über die Autobahn A 44 (Düsseldorf - Aachen) kommend gibt es zwei Möglichkeiten:

1. (kürzere Strecke mit Stadtverkehr) bis Abfahrt Jülich-Ost, rechts abbiegen, auf der B55n ca. 500 m rechts abbiegen in Richtung Jülich, nach 200 m vor den Sendeanlagen links abbiegen, weiter bis zum Kreisverkehr "Merscher Höhe", dort links abbiegen, vorbei am Solar-Campus der Fachhochschule, immer geradeaus entlang der Brunnenstraße, Kreuzung Römerstraße überqueren, weiter auf der Wiesenstraße, hinter dem Kreisverkehr und dem Wohnwagenhändler links abbiegen bis zum Forschungszentrum (beschildert).
2. (längere Strecke, aber zügigere Verkehrsführung) bis Abfahrt Jülich-West, am ersten Kreisverkehr links in Richtung Jülich, am zweiten Kreisverkehr rechts abbiegen in Richtung Düren (B 56); nach ca. 5 km links in die L 253 einbiegen, der Beschilderung "Forschungszentrum" folgen.



Abb. 106: Anfahrtsplan Euregio Rheinland

Navigation: In Ihr Navigationssystem geben Sie bitte als Ziel "Wilhelm-Johnen-Straße" ein. Von dort sind es nur wenige hundert Meter zum Haupteingang; bitte beachten Sie die Beschilderung. Das Forschungszentrum selbst ist nicht Bestandteil des öffentlichen Straßennetzes und wird von Navigationssystemen daher nicht erkannt.

6.6.2 Mit dem Flugzeug

Flughafen Köln/Bonn: Vom Bahnhof am Flughafen entweder zum Hauptbahnhof Köln mit der S13, von dort mit dem Regional-Express zum Bahnhof Düren oder zum Bahnhof Köln-Ehrenfeld mit dem Regional-Express und von dort mit der S12 zum Bahnhof Düren. Von Düren weiter: siehe "Mit der Bahn"

Mit der Bahn **Flughafen Düsseldorf:** Vom Bahnhof am Flughafen zum Hauptbahnhof Köln und weiter zum Bahnhof Düren. Manche Züge fahren direkt durch, bei anderen muss man am Hauptbahnhof Köln umsteigen. Von Düren weiter: siehe "Mit der Bahn"

6.6.3 Mit der Bahn

Bundesbahn von Aachen oder Köln kommend bis Bahnhof Düren, von dort mit der Dürener Kreisbahn ("Rurtalbahn") bis Station "Forschungszentrum". Von dort rechts gehen, dann sind es etwa 20 Minuten zu Fuß zum Haupteingang des Forschungszentrums.



Abb. 107: Lageplan Forschungszentrum Jülich

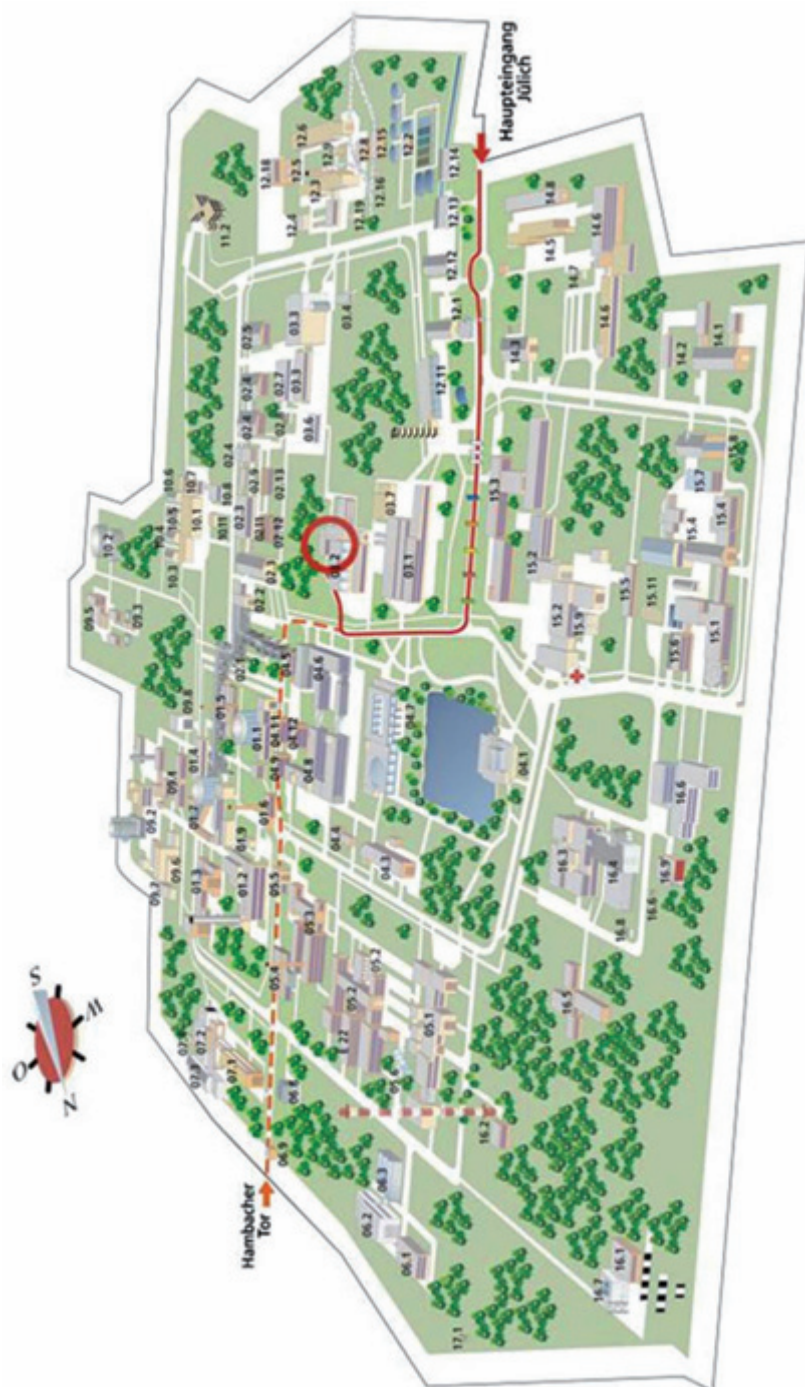


Abb. 108: Lageplan Institut für Energie- und Klimaforschung, IEK-3: Elektrochemische Verfahrenstechnik, Helmholtz-Ring H8, Geb. 03.2

6.7 Abkürzungsverzeichnis

ABPBI	Poly-2,5-benzimidazole
AC	Wechselstrom (engl.: Alternating Current)
ACARE	Beirat für Luftfahrtforschung in Europa (engl.: Advisory Council for Aeronautics Research in Europe)
ADELHEID	NRW-Projekt „Aus dem Labor heraus in die Lüft“
AGEF	Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungseinrichtungen e.V.
ANB	Abgas-Nachbehandlungsmodul
APU	Bordstromversorgungseinheit (engl.: Auxiliary Power Unit)
ATR	Autotherme Reformierung
BAU	normaler Betrieb (engl.: Business-As-Usual)
BET	Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen (Brunauer-Emmett-Teller)
BEV	Batterieelektrisches Fahrzeug (engl.: Battery Electric Vehicle)
BGS	Abteilung Brenngaserzeugung und Systeme
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BmWi	Bundesministerium für Wirtschaft
BMS	Batteriemanagementsystem
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BOL	Betriebsstart (engl.: Beginning of Life)
BREZEL	Expertenkomitee Brennstoffzelle des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI)
BTL	Biomasse zu Flüssigkraftstoff (engl.: Bio-To-Liquid)
BZ	Brennstoffzellen
CAB	Katalytbrenner (engl.: Catalytic Burner)
CAN-BUS	Asynchrones, serielles Leitungssystem (engl.: Controller Area Network)
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran (engl.: Catalyst Coated Membrane)
CCS	CO ₂ -Abtrennung und Speicherung (engl.: Carbon Dioxide Capture and Storage)
CFD	Rechnergestützte Fluiddynamik (engl.: Computational Fluid Dynamics)
CGO	Cerium-Gadoliniumoxid: Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{2-δ}
CLSM	Konvokales Laserscanning-Mikroskop (engl.: Confocal Laser Scanning Microscope)
CO	Kohlenmonoxid (engl.: Carbon Monoxide)
CONCAWE	Europäische Organisation für Umwelt, Gesundheit und Sicherheit bei Raffination und Distribution (engl.: Conservation of Clean Air and Water in Europe)
CV	Cyclovoltametrie
CVD	Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapour Deposition)
CVM	Zellspannungsüberwachung (engl.: Cell Voltage Monitoring)
DC	Gleichstrom (engl.: Direct Current)
Decal	Übertragungsstruktur
DECHEMA e.V.	Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DKE	Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik
DME	Dimethylether
DMC	Dimethylcarbonat
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle (engl.: Direct Methanol Fuel Cell)

DSC	Differenzthermoanalysator (engl.: Differential Scanning Calorimeter)
EBSD	Elektronenbeugungsverfahren
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
EGSE	Expertengruppe für Energiewirtschaft (engl.: Experts Group on Science for Energy)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EKOLYSER	BMWi-Projekt "Neue kostengünstige und nachhaltige Materialien für dem PEM-Elektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien
EMPA	Schweizer Labor für Materialforschung und Technologie
EOL	Lebensende (engl.: End of Life)
ETEK/BASF	Hersteller von Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle
EU	Europäische Union
FAME	Fettsäuremethylester (engl.: Fat-Acid-Methyl-Ester)
FCH	Brennstoffzelle und Wasserstoff (engl.: Fuel Cell and Hydrogen)
FCV	Elektro-Pkw mit Brennstoffzellen (engl.: Fuel Cell Electric Vehicle)
FE-REM	Feldemissionsrasterelektronenmikroskop
FEM	Finite Elemente Modelling (engl.: Finite Element Modelling)
FuMa-Tech	Gesellschaft für funktionelle Membranen und Anlagentechnologie mbH
FVEE	Forschungsverbund Erneuerbare Energien
FZJ	Forschungszentrum Jülich GmbH
GC/MS	Gaschromatograph gekoppeltes Massenspektrometer
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionsanlage
GHG	Treibhausgas (engl.: Greenhouse Gas)
GTL	Gas zu Flüssigkraftstoff (engl.: Gas-To-Liquid)
GuD	Gas- und Dampfprozess
GVC	Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
HCS	Kohlenwasserstoffmembranen (engl.: hydrocarbon membranes)
HDS	Hydrodesulfurierung
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl.: Hydrogen Evolution Reaction)
HEV	Hybrid-Pkw mit Verbrennungsmotor (engl.: Hybrid Electric Vehicle)
HGF	Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren
HP	Heizpatrone
HPB	Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
HT-PEFC	Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle
HTS	Hochtemperatur-Zone (engl.: High-Temperature Section)
HVO	Hydriertes Pflanzenöl (engl.: Hydrotreated Vegetable Oils)
ICEPE	Internationale Konferenz für Energieverfahrenstechnik (engl.: International Conference on Energy Process Engineering)
ICS-6	Institut für komplexe Systeme - Strukturbiochemie
ICV	Antriebssysteme mit Verbrennungsmotor (engl.: Internal Combustion Engine Vehicle)
IEA	Internationale Energieagentur (engl.: International Energy Agency)
Ifeu	Institut für Entsorgung und Umwelttechnik GmbH

IGCC	Kombiprozess mit integrierter Vergasung (engl.: Integrated Gasification Combined Cycle)
IGHD	Industrie, Handel, Gewerbe und Dienstleistungen
IQ-BZ	Initiative Qualifizierung Brennstoffzelle
IEK-1	Institut für Energie- und Klimaforschung - Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren
IEK-2	Institut für Energie- und Klimaforschung - Werkstoffstruktur und -eigenschaften
IEK-3	Institut für Energie- und Klimaforschung - Elektrochemische Verfahrenstechnik
IEK-9	Institut für Energie- und Klimaforschung - Grundlagen der Elektrochemie
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
JCNS-2	Jülicher Zentrum für Neutronenforschung - Streumethoden
JUROPA	Jülicher Supercomputer
LBG	verflüssigter Anteil Biogas im Erdgas (engl.: Liquid Biogas)
LCA	Lebenszyklusanalyse (engl.: Life-Cycle-Assessment)
LSCF	Lanthanum-Strontium-Eisen-Kobaltit
LED	Leuchtiodie (engl.: Light-Emitting Diode)
LNG	Flüssigerdgas (engl.: Liquefied Natural Gas)
LSM	Lanthanum Strontium Magnesiumoxid: $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$
LuFo IV	BMW-Projekt im Luftfahrtforschungsprogramm IV
MAPEL	BMBF-Projekt „Membran-Elektrodeneinheiten für alkalische PEM-Elektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien“
MATLAB	Programmiersprache für technische Berechnungen
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MCFC	Karbonatschmelze-Brennstoffzelle (engl.: Molton Carbonate Fuel Cell)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl.: Membrane Electrode Assembly)
MeOH	Methanol: CH_3OH
MGO	Schiffsdiesel (engl.: Marine Gas Oil)
NDIR	Nichtdispersive Infrarotanalysator (engl.: Nondispersive Infrared Adsorption Analyser)
N.ERGHY	Gesellschaft der Europäischen Forschungseinrichtungen für Brennstoffzelle und Wasserstoff (engl.: New European Research Grouping on Fuel Cells and Hydrogen)
NESTE Oil	Finnische Raffinations- und Vertriebsgesellschaft
NExBTL	Palmölbasierter Kraftstoff
NMHC	Kohlenwasserstoffe außer Methan (engl.: Non-Methane-Hydrocarbons)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)
NPOC	Nichtflüchtiger organischer Kohlenstoff (engl.: Non-Purgeable Organic Carbon)
NRW	Nordrhein-Westfalen
NTS	Niedertemperatur-Shiftstufe
OCV	Zelle im stromlosen Zustand (engl.: Open Cell Voltage)
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl.: Oxygen Evolution Reaction)
OpenFOAM	freies Simulationssoftwarepaket für kontinuumsmechanische Probleme (engl.: Open Source Field Operation and Manipulation)
Oxyfuel	Verbrennungsverfahren mit hoher Flammentemperatur

PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzellen (engl.: Phosphoric Acid Fuel Cells)
PAH	Parallelhybrid-Pkw mit Verbrennungsmotor und Batterie
PBI	Polybenzimidazol
PCC	CO ₂ -Abscheidung aus dem Rauchgas (engl.: Post Combustion Carbon Capture)
PEC	Polyethylencarbonate
PEFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (engl.: Polymer Electrolyte Fuel Cell)
PEM	Polymerelektrolytmembran
PEM-EL	Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse
PEMFC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen
PFSs	Sulfonierte Polymermembranen (engl.: Perfluorosulfonic Polymer Membranes)
PGI-4	Peter Grünberg Institut - Streumethoden
PGI-7	Peter Grünberg Institut - Elektronische Materialien
PLD	Gepulste Laserablation bzw. -Deposition (engl.: Pulsed Laser Ablation/Deposition)
P-NMR	Phosphor-31-Kernspinresonanz-Spektroskopie (engl.: Phosphor-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)
POF	Programmororientierte Förderung
PRO-II	Prozessanalyse-Software
ProcessNet	Initiative von DECHEMA und VDI-GVC
ProMiNat	Studierendenakademie
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PVA	Polyvinylalkohol
PVAm	Polyvinylamin
QR	Zweidimensionaler Code zur Warenkennzeichnung (engl.: Quick Resonance)
RAG	Ruhrkohle Aktiengesellschaft
Real-SOFC	EU-Projekt zur Realisierung zuverlässiger, langlebiger, energieeffizienter und kostengünstiger SOFC-Systeme (engl.: Realising Reliable, Durable Energy Efficient and Cost Effective SOFC Systems)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
SAED	Ausgewählte Feinbereichsbeugung (engl.: Selected Area Electron Diffraction)
SCT	Segmentierte Zellentechnologie (engl.: Segmented Cell Technology)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (engl.: Scanning Electron Microscope)
SNIFTIRS	(engl.: Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
Shell MDS	Shell Mitteldestillatsynthese (engl.: Middle Distillate synthesis)
SimSci	Simulationssoftware zur Verfahrensauslegung
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (engl.: Solid Oxide Fuel Cell)
SRMS	ortsaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: Magnetic Imaging and Mass Spectroscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrische Analyse
TGA	Thermogravimetrie-Analysator
THG	Treibhausgas
TOC	Gesamtkohlenstoffkonzentration aller organischer Bestandteile (engl.: Total Concentration of Total Organic Carbon)

ToF-SIMS	Massenspektrometrie der von Oberflächen reflektierten Sekundärionen (engl.: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy)
TTW	Analyse der Energienutzung im Fahrzeug (engl.: Tank-to-Wheel)
USV	Unterbrechungsfreie Stromversorgungen
VDI	Verein Deutscher Ingenieure e.V.
VM	Verbrennungsmotor
WBZU	Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm e.V.
WGS	Water-Gas Shift Reaktor
WGS-MR	Water-Gas Shift Membranreaktor
WHEC	Welt-Wasserstoffenergie Konferenz (engl.: World Hydrogen Energy Conference)
WILEY-VCH	WILEY-Verlag Chemie
WTT	Analyse der Energienutzung vom Bohrloch bis zur Fahrzeugbetankung (engl.: Well-to-Tank)
XRD	Röntgenbeugung (engl.: X-ray Diffraction)
YSZ	Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid
ZAT	Zentralabteilung Allgemeine Technologie
ZCH	Zentralabteilung für chemische Analysen
ZEI-1	Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik – Engineering und Technologie

Band / Volume 159

Oxidation Mechanisms of Materials for Heat Exchanging Components in CO₂/H₂O-containing Gases Relevant to Oxy-fuel Environments

T. Olszewski (2012), 200 pp

ISBN: 978-3-89336-837-2

Band / Volume 160

Ice Crystal Measurements with the New Particle Spectrometer NIXE-CAPS

J. Meyer (2013), ii, 132 pp

ISBN: 978-3-89336-840-2

Band / Volume 161

Thermal Shock Behaviour of Different Tungsten Grades under Varying Conditions

O. M. Wirtz (2013), XIV, 130 pp

ISBN: 978-3-89336-842-6

Band / Volume 162

Effects of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr on structure and functional aspects of the microflora in agricultural used soils

B. Niedrée (2013), XII, 92 pp

ISBN: 978-3-89336-843-3

Band / Volume 163

Lidar observations of natural and volcanic-ash-induced cirrus clouds

C. Rolf (2013), IX, 124 pp

ISBN: 978-3-89336-847-1

Band / Volume 164

**CO₂-Abscheidung, -Speicherung und -Nutzung: Technische, wirtschaftliche, umweltseitige und gesellschaftliche Perspektive
Advances in Systems Analysis 2**

W. Kuckshinrichs; J.-F. Hake (Eds.) (2012), iv, 354 pp

ISBN: 978-3-89336-850-1

Band / Volume 165

**Interest Mediation and Policy Formulation in the European Union
Influence of Transnational Technology-Oriented Agreements on European Policy in the Field of Carbon Capture and Storage
Advances in Systems Analysis 3**

O. Schenk (2013), XIII, 253 pp

ISBN: 978-3-89336-852-5

Band / Volume 166

Versagensverhalten plasmagespritzter Mg-Al-Spinell-Schichten unter Thermozyklierung

S. M. Ebert (2013), X, 173 pp

ISBN: 978-3-89336-853-2

Band / Volume 167

Coupled modeling of water, vapor and heat in unsaturated soils - Field applications and numerical studies

C. Steenpaß (2013), X, 123 pp

ISBN: 978-3-89336-854-9

Band / Volume 168

An analysis of the global atmospheric methane budget under different climates

A. Basu (2013), v, 110 pp

ISBN: 978-3-89336-859-4

Band / Volume 169

Experimental determination of the partitioning coefficient of nopinone as a marker substance in organic aerosol

B. Steitz (2013), 132 pp

ISBN: 978-3-89336-862-4

Band / Volume 170

Ion Beam Treatment of Functional Layers in Thin-Film Silicon Solar Cells

W. Zhang (2013), xi, 191 pp

ISBN: 978-3-89336-864-8

Band / Volume 171

Pulvermetallurgische Herstellung von porösem Titan und von NiTi-Legierungen für biomedizinische Anwendungen

M. Bram (2013), X, 238 pp

ISBN: 978-3-89336-866-2

Band / Volume 172

IEK-3 Report 2013. Langlebige Elektrochemische Verfahrenstechnik

(2013), 182 pp

ISBN: 978-3-89336-868-6

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Institut für Energie- und Klimaforschung – Brennstoffzellen (IEK-3)

Das IEK-3 ist einer von 9 Institutsbereichen des Instituts für Energie- und Klimaforschung in der Forschungszentrum Jülich GmbH. Die Forschungsarbeiten des IEK-3 sollen bei gesellschaftlicher, ökologischer und ökonomischer Relevanz im internationalen Vergleich Spitzenergebnisse erbringen. Diese Qualität der Arbeit soll durch grundlegende Forschung in enger Koordination mit technischen Entwicklungsarbeiten in relevanten, wissenschaftlich-technischen Kompetenzfeldern erzielt werden. Hierbei kommt internationalen Kooperationen mit Partnern aus Forschung und Industrie besondere Bedeutung zu.

Bei der Umsetzung der Forschungsergebnisse in innovative Produkte, Verfahren und Prozesse will das IEK-3 durch Zusammenarbeit mit der Industrie einen Beitrag zur Überbrückung der Kluft zwischen Wissenschaft und Technik leisten. Angebote zur Aus- und Weiterbildung stehen im Fokus der Zusammenarbeit mit Universitäten, Fachhochschulen, Lehrwerkstätten und Ausbildungszentren.

Das IEK-3 ist mit etwa 110 Mitarbeitern auf die Grundthematik der Elektrochemie und Verfahrenstechnik für Brennstoffzellen und Elektrolyseure ausgerichtet. Im Sinne eines integrierten Arbeitsansatzes werden die fünf Schwerpunktaktivitäten Festoxid-Brennstoffzellen, Brenngaserzeugungssysteme, Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, Direktmethanol-Brennstoffzellen und Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse von systemanalytischen und theoretischen Betrachtungen, grundlegenden Modellierungen und Simulationen sowie experimentellen und theoretischen Systembewertungen begleitet. Die Erkenntnisse aus den genannten Bereichen fließen in die Auslegung funktionstüchtiger Systeme und deren Verifikation. Daneben wird der Entwicklung, dem Aufbau und der Anwendung spezieller Messmethoden zur Strukturanalyse von Membran-Elektroden-Einheiten zur Strömungssimulation und -visualisierung sowie zur Charakterisierung von Stacks besondere Aufmerksamkeit geschenkt.



Der abgebildete 20 kW-Teststand stellt ein kompaktes SOFC-System dar, das zur Strom- und Wärmeversorgung eingesetzt werden kann. Es ist aus vier 5 kW-Modulen aufgebaut, die auch alle heißen Anlagenkomponenten ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) enthalten. In dieser ersten Entwicklungsstufe mit einfacher Verfahrenstechnik erreicht die Anlage einen elektrischen Nettowirkungsgrad zwischen 41 und 48%.

Das abgebildete Brenngaserzeugungsmodul besteht aus einem autothermen Reformer, einem zweistufigen Wasser-Gas-Shiftreaktor, einem Katalytbrenner, einem Wärmetauscher und zwei elektrischen Heizpatronen. Das System hat ein Volumen von 85 Liter und kann HT-PEFC-Stacks mit Brenngas versorgen. Letztere erlauben dann die Abgabe einer elektrischen Leistung von bis zu 10 kW.

Das abgebildete Energieversorgungsmodul dient zum Ersatz großer Batterien in der leichten Traktion. Das Hybridsystem mit Direktmethanol-Brennstoffzelle wird durch eine kleine Batterie unterstützt und erbringt eine Dauerleistung von rund 1 kW. Es wird mit reinem Methanol betrieben und erreicht im Betrieb unter hochdynamischen Lasten einen Wirkungsgrad von 29%. Das System befindet sich seit mehr als 10.000 Stunden im Dauereinsatz.